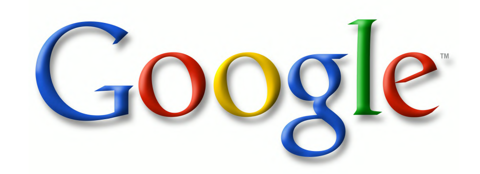
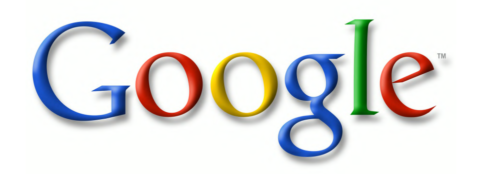




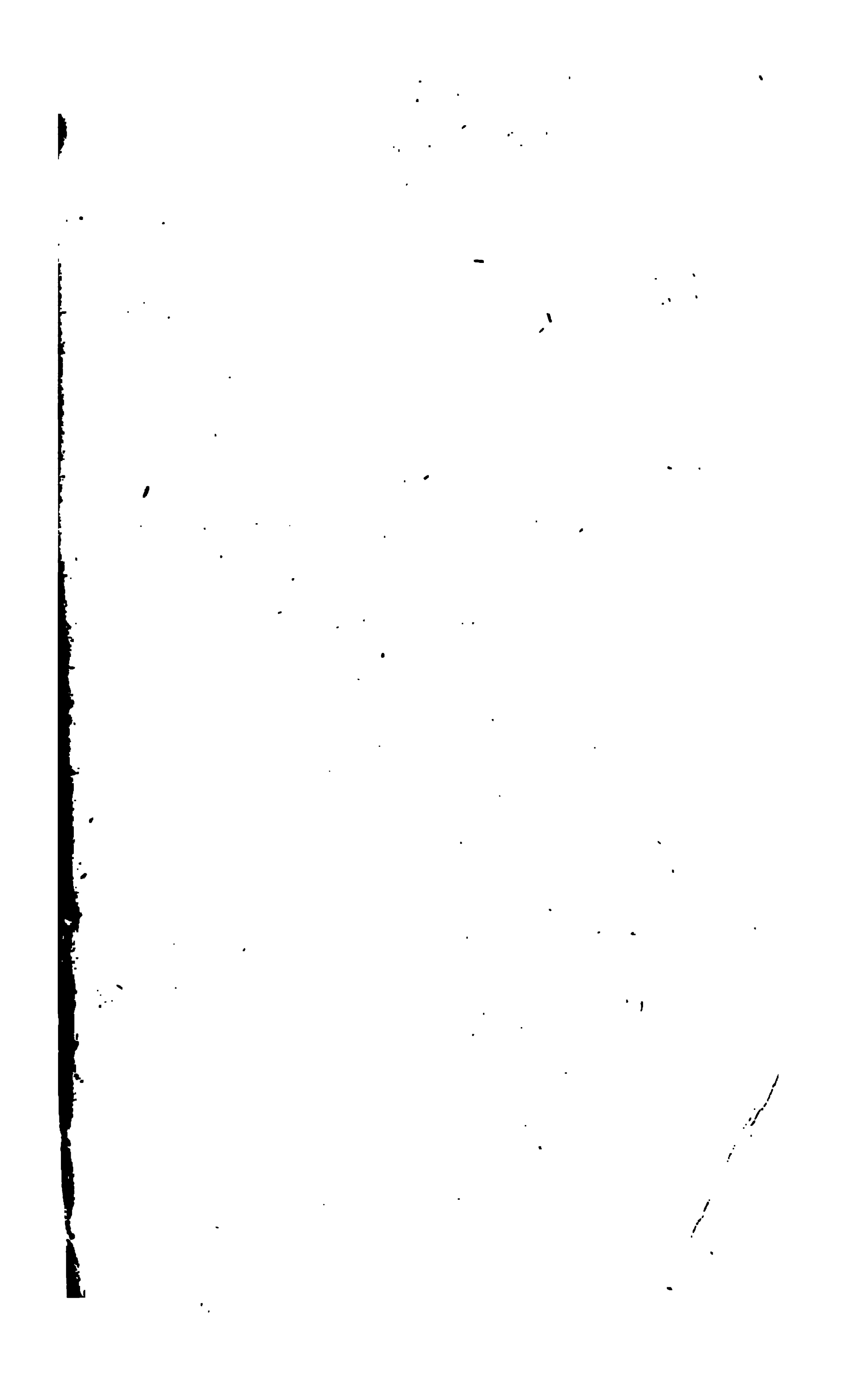














Journal
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten

herausgegeben
vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
aufserordentlichem Professor der Medicin aufder Universität zu Halle.

LXIII. Band.
(Der dritten Reihe dritter Band.)
Mit einer Kupfertafel.

Halle,
bei Anton und Gelbcke.

1831.

Neues Jahrbuch

der

Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift

des

pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung

der

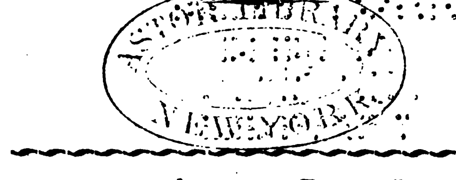
HH. Berzelius, Böttger, Breithaupt, Dannenberg, Döbereiner, Duflos, Fechner, Göbel, Herberger, Kämtz, Lampadius, Marx, Mayer, Neumann, Nöggerath, Ohm, Schweigger, Weise, Weifs und Zeise

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.



Dritter Band.

(1831. Band III.)

Mit einer Kupfertafel.

Halle,

bei Anton und Gelbcke.

1831.

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Vanadium S. 26—54.

Licht und Farben S. 54—75.

Zweites Heft.

Dritttes Heft.

Viertes Heft.

Verbesserungen.

B. III. S. 251 Z. 13 und 7 von unten statt „wird" lies *ward.*
— „ 252 „ 10 v. o. statt „im beweglichen" lies *in bemerklichem.*
— „ 254 „ 11 v. u. — „Kub." l. *Quad.*
— „ 255 „ 1 v. o. — „Kub." l. *Quad.*
— „ 257 „ 4 v. u. — „raschen" l. *raschern.*
— „ 259 „ 3 v. u. — „Eine" l. *Einer.*
— „ 260 „ 5 v. u. — „letztere" l. *letztern.*
— „ 269 „ 11 v. u. — „Kraft" l. *elektromotorische Kraft.*
— „ 271 „ 10 v. o. — „Multiplicatornull" l. *Multiplicatornadel.*
— „ 354 „ 8 v. o. — „allein" l. *aber.*
— „ 354 „ 9 v. o. — „der" l. *zur.*
— „ 355 „ 15 v. u. — „Resultate" l. *Resultante.*
— „ 358 „ 8 v. u. — „$e\frac{kr}{rm^2}$" l. $\frac{kr}{e^{rm^2}}$
— „ 359 „ 15 v. o. — „Abhandlung" l. *Behandlung.*

Zur Elektricitäts-Lehre.

Versuche über den elektrischen Zustand der geschlossenen einfachen galvanischen Kette und daran geknüpfte Beleuchtung einiger dunkeler Stellen in der Lehre vom Galvanismus,

von

G. S. Ohm.

Es ist eine eigene Erfahrung, daſs bei der emsigen und vielseitigen Untersuchung der einfachen geschlossenen Kette seit einer ziemlich langen Reihe von Jahren das Elektrometer nur selten und auch dann noch so spärlich zu Rathe gezogen worden ist. Alles, was man hierüber in der neuen Bearbeitung von *Gehler's* physikalischem Wörterbuch unter dem Artikel *Galvanismus* findet, ist Folgendes: *)

„In jeder wirksamen geschlossen galvanischen Kette, in welcher ein chemischer Proceſs Statt findet, ist die elektrische Spannung, welche die nach dem blosen Schema der Linie an einander gereihten Körper zeigen, verschwunden, und es offenbaren sich in so fern an ihr keine elektrischen Erscheinungen nach auſsen. *Jäger* führt unter seinen Versuchen über die elektrischen Aeuſserungen der einfachen Kette, **) welche sich fast alle auf ihren ungeschlossenen Zustand bezie-

*) Vgl. Bd. IV. S. 688.

**) *Gilbert's* Ann. XIII. 415.

hen, folgende zwei Versuche an: Vers. 28. Von zwei einander metallisch berührenden Platten, Zink und Kupfer, ist die eine mit der Erde in Verbindung, die andere ladet einen mit ihr homogenen Condensator mit dem *Maximum* von Elektricität, welches er überhaupt durch Berührung mit dem homogenen Metall erhalten kann. — Vers. 29. Sowohl die Zink- als die Kupferplatte ist mit der Erde verbunden, jede theilt unerschöpflich einem mit ihr homogenen Condensator ihre eigenthümliche Elektricität mit, diese hat aber eine beträchtlich geringere Intensität als im vorigen Versuche.

Diese beiden Versuche stellen offenbar das Verhältnifs der offenen und geschlossenen Kette dar; denn wenn im letzteren Falle beide Metalle mit dem Erdboden in Verbindung stehen, so ist durch diesen und die Leiter nach demselben die Kette geschlossen. Bei dieser besondern Art der Kettenschliefsung mag noch eine Spur von elektrischer Spannung in den Metallen zurückbleiben, die sich dem Condensator mittheilt, weil die ableitenden Finger zu unvollkommene Leiter sind, um alle Elektricität auszugleichen, die in der Berührung jener Metalle erregt wird. Verbindet man aber die beiden Metalle durch einen guten Leiter von hinlänglich grofser Oberfläche, während jene sich nicht in mehreren Puncten berühren, als nöthig ist, um mit Rücksicht auf ihr gröfseres Leitungsvermögen kein gröfseres Quantum von Leitung zu geben: so wird der Condensator keine Spur von elektrischer Spannung annehmen, man mag ihn durch einen isolirten Draht mit der Kupferplatte, dem feuchten Zwischenleiter oder der Zinkplatte in Berührung bringen, während man zugleich die geschlossene Kette an irgend einem

Punct ableitend berührt, jedoch unter der Bedingung, dafs die Condensatorplatte und der verbindende Draht mit dem jedesmal berührten Metalle von gleicher Beschaffenheit sind. Dieses gilt auf gleiche Weise für die Ketten aus einem trockenen Erreger und zwei feuchten Erregern, wenn man z. B. zwei Scheiben von Pappe, deren jede mit einer besondern Flüssigkeit getränkt ist und die sich berühren, an ihren abgekehrten Flächen mit einer und derselben Metallplatte bewaffnet, diese selbst durch einen Metalldraht verbindet und so die Kette schliefst. Alle elektrische Thatigkeit, die in der geschlossenen Kette etwa Statt finden möchte und auf deren unleugbares Daseyn wir aus anderweitigen Erscheinungen schliefsen, ist also gleichsam auf diese selbst eingeschränkt, geht nicht über ihre Grenzen hinaus, und kann also nicht in der Anhäufung der einen oder andern Art von Elektricität und der damit gegebenen Spannung, die nach Ausgleichung strebt, sondern nur in dieser Ausgleichung selbst bestehen."

So viel das Wörterbuch. Da es sich aufser dem *Jäger*'schen weiter auf keinen wirklich angestellten Versuch beruft, so dürfte man berechtigt seyn, die mitgetheilte ganze Darstellung des elektrischen Zustandes einer geschlossenen einfachen Kette blos für den Ausdruck einer seit *Volta's* Entdeckung der Säule mehrfach, aber, so viel ich weifs, jedesmal ohne nähere Hinweisung auf dieErfahrung geäufserte, aus dem ähnlichen Verhalten der Säule auf die einfache Kette zu schnell übergetragene, Ansicht zu halten; und zwar um so mehr, als dabei ein hierhier gehöriger Versuch *Becquerel's*,*) wonach die Spannung zwischen Zink

*) *Poggendorff's* Ann. B. II. S. 207.

und Kupfer in einer geschlossenen Kette nicht merklich verringert wird, selbst alsdann, wenn der flüssige Leiter aus angesäuertem Wasser besteht und ein sehr intensiver elektrischer Strom Statt findet, völlig unberücksichtigt geblieben ist. Indeſs spricht sich aber der Bearbeiter jenes Artikels doch auf eine so bestimmte Weise aus, daſs man sich des Glaubens kaum erwehren kann, seinen Aussprüchen müſsten eigene Erfahrungen zum Grunde liegen, und in diesem Falle wären seine Worte von so groſser Autorität, daſs ich sie selbst im noch zweifelhaften Falle nicht verschweigen zu dürfen glaubte, indem meine nun folgenden Versuche obiger Darstellung fast in allen ihren einzelnen Puncten geradezu entgegen laufen. Schon früher habe ich die Erfahrung mitgetheilt,*) daſs wenn ich den Zinkkupferstreifen durch Brunnenwasser schloſs, so treten jedesmal die elektrometrischen Erscheinungen innerhalb des flüssigen Leiters, der die Kette schloſs, weit stärker hervor, wenn das Kupfer, als wenn das Zink ableitend berührt wurde, obgleich ich auf vollkommene Isolirung der Kette die gröſste Sorgfalt verwandt hatte; wenn ich dagegen das Brunnenwasser mit concentrirter Schwefelsäure vertauschte, so waren die Erscheinungen in beiden Fällen, so weit es der Augenschein lehrte, von gleicher Stärke. Diese Wahrnehmungen schienen anzudeuten, daſs in der geschlossenen Kette nicht blos, wie aus dem *Becquerel*'schen Versuche hervorgeht, an den Metallen elektrische Anzeigen erhalten werden können, sondern auch innerhalb der Flüssigkeit, und zwar hier unter verschiedenen Umständen verschiedene. Seitdem habe ich demselben

*) *Poggendorff's* Ann. B. VII. S. 118.

Gegenstand auf's Neue meine Zeit gewidmet, und meine Versuche hierüber so oft und an Ketten von so verschiedener Form und Wirksamkeit wiederholt, und Resultate erhalten, die sich so eng an die übrigen bekannteren Eigenthümlichkeiten der galvanischen Kette anschliefsen, dafs ich in sie auch nicht mehr das geringste Mifstrauen setzen darf. Indem ich diese Versuche hier, so weit als es zum richtigen Erfassen des elektrischen Zustandes einer geschlossenen einfachen Kette nöthig ist, mittheile, lasse ich sie in solcher Ordnung auf einander folgen, wie man am schnellsten zur Uebersicht des Gegenstandes geführt wird, und bemerke blos, dafs diefs nicht die Ordnung ist, wie ich sie wirklich angestellt habe, und dafs ich eben defswegen lange Zeit von ihnen hintergangen worden bin, und meinem Elektrometer hartnäckig Abweichungen zur Last gelegt habe, die am Ende nichts weiter als die Treue meines Instruments bewährten.

Löthet man zwei, etwa $\frac{3}{4}$ Zoll breite, 4 Zoll lange und nicht sehr dünne Streifen von Zink und Kupfer mit ihren einen Enden an einander, biegt sie hierauf halbkreisförmig und spannt von dem einen Ende dieses Halbkreises zum andern mehrfach genommenes und nur leicht zusammengedrehtes, mit destillirtem Wasser wohl durchnäfstes, baumwollenes Strickgarn, so hat man eine geschlossene, einfache Kette, in welcher die genäfste Baumwolle den feuchten Leiter vertritt. Um nun den elektroskopischen Zustand dieser Kette an einem *Bohnenberger*'schen Elektrometer bequem untersuchen zu können, versah ich letzteres mit einem Condensator, dessen eine Platte von Kupfer, die andere von Zink war, und mit jeder dieser Platten brachte ich

einen Stift von ihr gleichartigem Metall in leitende Verbindung, der seitwärts über sie hinaus ragte. Mittelst dieser Vorrichtung stellte ich folgende Versuche an:

A. Faſste ich den Kupferstreifen der obigen Kette zwischen die Finger, berührte die Kupferplatte des Condensators mit der andern Hand ableitend, und

1. brachte ich irgend eine Stelle des Zinkstreifens dieser Kette mit dem am Condensator hervorragenden Zinkstift in Berührung: so gab das Elektrometer in dieser Stelle nach geschehener Oeffnung des Condensators *positive* Elektricität zu erkennen, und zwar ganz von derselben Stärke, wie sie dieselbe Kette gezeigt hatte, ehe noch die nasse Baumwolle in sie gespannt worden war;
2. brachte ich unter denselben Umständen den zunächst am Zinkstreifen liegenden Theil der nassen Baumwolle mit dem Zinkstift am Condensator in Berührung: so gab das Elektrometer eine Elektricität von derselben Art und Stärke, wie eben, zu erkennen;
3. brachte ich aber den Theil des Baumwollenfadens, welcher um ¼ Durchmesser des Halbkreises von dem Zinkstreifen entfernt lag, mit dem Zinkstift in Berührung: so gab das Elektrometer zwar noch eine Elektricität von derselben Art, aber von recht fühlbar geringerer Stärke, wie zuvor, zu erkennen;
4. brachte ich die Mitte des nassen Fadens mit dem Zinkstift in Berührung: so wurde die Stärke der Anzeigen am Elektrometer um Vieles geringer, obwohl sie der Art nach dieselben blieben, und eine unmittelbare Vergleichung zeigte, daſs die Stärke der Anzeigen von der einen offenen Zinn-

Zinkkette nicht fühlbar verschieden war, also einer halben Kupfer-Zinkspannung sehr nahe kam;
5. brachte ich die Stelle der nassen Baumwolle, welche um ¼ Durchmesser des Halbkreises vom Kupferstreifen entfernt lag, mit dem Zinkstift in Berührung: so gab der Goldstreifen des Elektrometers nur noch einen sehr geringen Ausschlag nach derselben Seite, wie zuvor immer; dieser Ausschlag war zwar nicht halb so grofs wie der in 4., aber er gehörte doch einer halb so grofsen Spannung an, wie die unmittelbare Vergleichung mit offenen Ketten aus Metallen, die in der Spannungsreihe nahe bei einander liegen, auf eine der vorhin angezeigten analoge Weise zu erkennen gab;
6. brachte ich endlich den zunächst am Kupferstreifen anliegenden Theil der nassen Baumwolle mit mit dem Zinkstift in Berührung: so hörten die Anzeigen des Elektrometers ganz und gar auf.

B. Fafst man statt des Kupferstreifens den Zinkstreifen der Kette zwischen die Finger, berührt die Zinkplatte des Condensators mit der andern Hand, und bringt dann, vom Kupferstreifen ausgehend, die verschiedenen unter *A.* angezeigten, auf die verwechselten Metalle bezogenen Stellen der nassen Baumwolle mit dem Kupferstifte der anderen Condensatorplatte in Berührung: so wird man am Goldstreifen des Elektrometers der Reihe nach ganz dieselben Bewegungen, wie sie unter *A.* von 1 bis 6 aufgezeichnet stehen, wiederfinden, wodurch in Folge der Natur des Condensators ausgesprochen wird, dafs hier an den entsprechenden Stellen der Kette eine Elektricität von derselben Stärke, wie zuvor,

aber von entgegengesetzter Art, beobachtet worden ist.

Man sieht aus diesen Versuchen, wie schon die einfache Kette alle jene Erscheinungen am Elektrometer zu geben fähig ist, welche man früher an der *Volta*'ischen Säule, deren Pole durch einen nassen Faden unter einander verbunden werden, beobachtet hat, deren Darstellung im letztern Fall aber eben so gut auch an einem Metalldrahte, statt des nassen Fadens, geschehen kann, wie ich schon vor mehreren Jahren angegeben habe.*) Man kann sogar, wenn die Baumwolle nicht zu lose auf den Metallbogen gezogen worden ist, obige einfache Kette ganz bequem an irgend einer Stelle der nassen Baumwolle zwischen die Finger nehmen, und irgend eine andere Stelle der Kette am Condensator prüfen, man wird so alle früher an der Säule unter denselben Umständen beobachteten Gesetze auch hier an der einfachen Kette wiederfinden; namentlich wird, wenn die Mitte der nassen Baumwolle ableitend berührt wird, der Kupferstreifen und der zunächst an ihm anliegende Theil der nassen Baumwolle *negative*, der Zinkstreifen und der zunächst an ihm anliegende Theil der nassen Baumwolle hingegen *positive* Elektricität zeigen, in beiden Fällen aber nur von halb so großer Stärke als in den vorigen Versuchen unter 1 und 2; und dieß ist eben der oben angeführte, von *Jäger* angestellte Versuch 29, nur hier auf eine mehr demonstrative Weise vorgebracht. Läßt man von dem einen Ende des Metallbogens, außer dem schon vorhandenen, noch einen zweiten gleich starken und gleich genäßten Baumwollendocht auslaufen, der

*) *Poggendorff's* Ann. B. VII. S. 117.

aber nur bis in die Mitte der Sehne reicht, und dort nebst dem ersten zwischen die Finger genommen wird: so zeigt der Streifen, von welchem zwei Dochte auslaufen, nur eine halb so starke Elektricität am Elektrometer, als der andere Streifen; dieser Unterschied auf beiden Seiten wird immer gröfser, je mehr Dochte man von derselben Seite bis zur Mitte führt, und so fortfahrend gelangt man bald dahin, dafs der eine Metallstreifen gar keine Elektricität mehr zeigt, während dann der andere die volle Zink-Kupferspannung am Elektrometer aufweifst. Diese Versuche stimmen mit jenen überein, welche von *Fechner* beschrieben worden sind.*)

Anstatt mich bei dem Detail solcher ins Unendliche zu vermannigfaltigenden Versuche länger aufzuhalten, will ich lieber einige Vorsichtsmafsregeln näher besprechen, die sich auf den Gebrauch des condensirenden Elektrometers im Allgemeinen beziehen, und nicht aufser Acht zu lassen sind, wenn man nicht bei solchen Versuchen zuweilen durch Nebenumstände zu Resultaten geführt werden will, die von den aufgezeichneten beträchtlich abzuweichen scheinen. Zunächst mufs ich bemerken, dafs der Einflufs kleiner Störungen, wie sie mitunter beim Gebrauche des condensirenden Elektrometers wohl vorzukommen pflegen, in Beziehung auf die obigen Versuche von solcher Art ist, dafs diese Störungen dem Auge weit gröfser *erscheinen*, als sie *wirklich sind.* Die Richtigkeit dieser Bemerkung läfst sich leicht durch folgende Betrachtung darthun. Bezeichnen wir nämlich die Stärke einer ganzen Zink-Kupferspannung durch 1, so lassen

*) Vgl. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1828. II. 437.

sich die verschiedenen Stärken der obigen Anzeigen von 2 bis 6 durch Zahlen bezeichnen, nämlich:

die unter *A.* durch: $0, +\frac{1}{4}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{4}, +1;$
die unter *B.* durch: $0, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, -1.$

Stellen wir uns nun vor, dafs sich zu den obigen Versuchen eine fremde Störung geselle, durch die alle Anzeigen um $\frac{1}{4}$ Zink-Kupferspannung niedriger ausfallen, so würden, statt der vorstehenden Stärken, jetzt nachstehende eintreten:

unter *A*: $-\frac{1}{4}, 0, +\frac{1}{4}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{4};$
unter *B*: $-\frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{4}, -1, -1\frac{3}{4};$

und man sieht, wie auf solche Weise Anzeigen, die ihrer Natur nach gleich seyn sollen, in sehr verschiedener Stärke auftreten können. Erwägt man nun noch, dafs in Folge der gewöhnlichen Einrichtung unserer Elektrometer der Goldstreifen z. B. bei der Tension $\frac{1}{4}$ nicht den dritten Theil des Ausschlages giebt, den man bei der Tension $\frac{3}{4}$ wahrnimmt, sondern einen verhältnifsmäfsig noch viel kleinern: so wird man sich überzeugen, dafs eine Störung von solcher Gröfse, wie hier angenommen worden ist, jenen Versuchen ein ganz anderes Gesicht zu geben im Stande ist, so dafs man geneigt wird, der beobachteten Verschiedenheit eine viel gröfsere Ursache unterzulegen, als wirklich vorhanden war. Diese Betrachtung fordert zugleich aber auch den Beobachter auf, alle Ursachen, die zu irgend erheblichen Störungen Anlafs geben könnten, möglichst von sich abzuwenden. Dieser Zweck läfst sich nach meinen Erfahrungen durch sorgfältige Berücksichtigung einiger Puncte, auf die ich jetzt aufmerksam machen werde, vollständig erreichen.

Selten besitzen die beiden Polknöpfe der zu einem *Bohnenberger*'schen Elektrometer gehörigen tro-

ckenen Säulchen eine ganz gleiche anziehende Kraft, was theils in einer Unregelmäſsigkeit ihres Baues gegründet seyn kann, meistens jedoch auf einer ungleich gut hergestellten Leitung in beiden Säulchen zu beruhen pflegt, und dann sich leicht beseitigen läſst; aber selbst wenn dieser Uebelstand am Elektrometer nicht vorhanden ist, so hält es doch noch sehr schwer, wenn nicht unmöglich, die Ausschläge des Goldstreifens nach beiden Seiten hin völlig gleich zu erhalten, wenn schon im Goldstreifen entgegengesetzte Elektricitäten von gleicher Stärke vorhanden sind, weil dieſs voraussetzt, daſs der Streifen genau in der Mitte zwischen den beiden Polknöpfen herabhange, und nach beiden Seiten hin völlig gleich beweglich sey; zwei Bedingungen, von denen jede an sich schwer herzustellen ist. Darum thut man besser bei solchen Versuchen, wo eine Vergleichung der Stärke in den verschiedenen Anzeigen des Elektrometers beabsichtigt wird, den Goldstreifen immer nur nach einer und derselben Seite sich hinbewegen zu lassen, dadurch daſs man die entgegengesetzten Elektricitäten in den entgegengesetzten Condensatorplatten sich ansammeln läſst, wie in den obigen Versuchen geschehen ist. Auſserdem ist höchste Reinlichheit zum guten Gelingen solcher Versuche unerläſslich. Man muſs *jedesmal* vor Anstellung der Versuche alle metallischen Theile mit Kreide oder einem sonstigen Putzmittel überall recht blank abreiben, und man hat während der ganzen Zeit der Beobachtungen jede Berührung der Metalle mit der Hand oder mit einem andern Theile des Körpers sorgsam zu vermeiden, weil die Hautfeuchtigkeit mit den Metallen so leicht und schnell Ver-

bindungen eingeht, dafs oft schon beim zweiten Anfassen die Erscheinungen abgeändert sich zeigen; ich halte daher stets die Metalle nur mit Hülfe einer einfachen oder mehrfachen Lage von reiner Leinwand zwischen den Fingern, wodurch es mir gelungen ist einen und denselben Versuch, vielfach wiederholt, stets in gleicher Weise ausfallen zu sehen. Endlich ist noch darauf zu sehen, dafs das zwischen den Metallbogen gespannte Stück Baumwolle stets gleichmäfsig und wohl durchnäfst erhalten werde, und namentlich da, wo es am Metall anliegt, nie bis zur Trockenheit gelange.

Von der Nothwendigkeit dieser letzten Vorsicht kann man sich auf folgende Weise durch das Elektromer selbst überzeugen. Nimmt man z. B. einen Streifen Zink, der lange an feuchter Luft gelegen, und sich gleichmäfsig mit einer ziemlich dicken Lage grauen Oxydes überzogen hat, und schabt oder feilt ihn an seinem einen Ende rein metallisch, so zeigt er am Elektrometer nachstehende Erscheinungen. Hält man das blanke Ende desselben mit Leinwand zwischen den Fingern, und berührt mit einem ebenen Theile seines oxydirten Endes ein auf der obern Condensatorplatte liegendes trocknes Stück Leinwand: so wird das Elektrometer nach geschehener Oeffnung des Condensators eine von diesem Ende ausgegangene negative Elektricität von grofser Stärke anzeigen, die der von Zink-Kupfer nicht sehr viel nachgiebt, wenn die Oxydation des Zinkes vollständig genug geschehen war. Prüft man auf dieselbe Weise den Zinkstreifen in umgekehrter Lage am Condensator, wobei jedoch zum sichern Gelingen des Versuches erfordert wird,

dafs man das oxydirte Ende mit einer Holzzange, oder wenigstens mit mehrfacher Leinwand festhält, damit die von der Hand ausdünstende Feuchtigkeit keine Gelegenheit erhalte, sich in gröfserer Menge am Zinkoxyde niederzuschlagen: so wird man eine gleich starke positive Elektricität wahrnehmen. Befeuchtet man nun durch leises Anhauchen, oder sonst wie, das oxydirte Ende des Zinkstreifens nur sehr wenig: so fallen jene Anzeigen am Elektrometer geringer aus, und sie hören ganz auf, wenn das Zinkoxyd von Feuchtigkeit ganz und gar durchdrungen ist, so dafs tropfbar flüssiges Wasser auf seiner Oberfläche sichtbar wird.*) Man sieht hieraus, wie Zinkoxyd in den elektrischen Anzeigen grofse Unterschiede bewirken kann, zugleich aber auch, wie durch hinlängliche Befeuchtung Störungen durchaus verhin-

*) Ohne Zweifel ist der hier beschriebene Versuch eins mit dem von *de la Rive* in einem Brief an *Arago* mitgetheilten (dieses Jahrb. LIX. S. 494), wo auf beiden Seiten eines feuchten Holzstückes Zinkplatten (von denen jede noch mit einem Messingknopfe, der jedoch nicht wesentlich zum Gelingen des Versuches erforderlich zu seyn scheint, versehen worden ist) angebracht werden und dann eine Seite des Holzstückes auf einen höhern Grad der Trockenheit, als die andere, gebracht wird. Es zeigt sich dabei stets diejenige Seite dieser Vorrichtung als die positive, welche der feuchten Hälfte des Holzstückes angehört. (?) *De la Rive* hält diese Erscheinung für durchaus unverträglich mit der *Volta*'ischen Ansicht; indessen ist sie diefs keinesweges, wenn man annimmt, wozu ohnehin die ganze äufsere Form solcher Ablagerungen auffordert, und was auch der *de la Rive*'schen Erklärung stillschweigend zum Grunde liegt, dafs die Oxydkruste porös ist, und dem Wasser einen Zugang zu dem noch regulinisch vorhandenen Zinke gestattet; aber freilich greift dieser Gegenstand wohl auch in das noch dunkele Feld der galvanischen Erregung durch ungleichzeitiges Eintauchen der Metalle über.

dert werden können. In der, zu obigen Versuchen gebrauchten, geschlossenen Kette muſs aber nothwendig eine Oxydation des Zinkes da vor sich gehen, wo es mit der feuchten Baumwolle in Berührung steht, und dieser Umstand würde unabwendbar eine Veränderung in den Spannungen der Kette, somit einen Wechsel ihrer elektrischen Erscheinungen nach sich ziehen, wenn nicht zum Glücke dieser Grund zu einer Abweichung von dem normalen Zustande der Kette durch gehörige Benetzung jener Stelle leicht aufgehoben werden könnte; hierin spricht sich eben die Nothwendigkeit der zuletzt angegebenen Vorsichtsmaſsregel aus. Uebrigens muſs ich noch bemerken, daſs zum Auftreten der hier angezeigten elektrischen Erscheinungen in ihrer vollen Stärke nicht eben eine *sehr dicke* Lage von Oxyd erfordert wird, wiewohl sie hier bedingt worden ist, deſswegen, weil auſserdem, was auch begreiflich ist, die Erscheinung sich leicht verstecken kann. Aehnliche Erscheinungen wie hier am Zinke lassen sich eben so auch an allen übrigen leicht oxydirbaren Metallen wahrnehmen; ja ich habe schon unverkennbare Spuren jener Wirkung am Elektrometer aufgefunden, wenn ich zwei Stellen eines und desselben Messingstückes mit einander verglich, von denen die eine frisch abgerieben, die andere nur in so weit angelaufen war, daſs sie, gegen erstere gehalten, eine mehr goldgelbe Farbe, übrigens aber vollkommenen Metallglanz zeigte.

Unter Einhaltung der mitgetheilten Vorsichtsmaſsregeln wird es stets gelingen, an einem, in gutem Stande befindlichen, Elektrometer den Erfolg der obigen Versuche ganz in der Weise zu erhalten, wie er

vorhin unter *A* und *B* beschrieben worden ist; aber selbst dann, wenn man jenen, zum Theil etwas umständlichen Vorschriften nicht Folge leisten will, wird der Erfolg doch stets in einer analogen, von der normalen etwas abweichenden Form, wofür ich weiter oben ein Zahlenschema gegeben habe, auftreten, und auch so spricht sich bei öfterer Wiederholung des Versuches der normale Zustand der Kette noch deutlich genug aus, indem die Abweichung heute nach der einen, morgen nach der andern Seite sich hinneigen wird. Solche Ungleichheiten können allerdings, wenn man sie das erste Mal wahrnimmt, in Verlegenheit setzen, aber sie erregen hein Staunen mehr, wenn man ihrer Quelle auf die Spur gekommen ist; sie sind Anzeigen der noch grofsen Unvollkommenheit unserer heutigen elektrometrischen Versuche, aber sie deuten zugleich auch darauf hin, dafs dergleichen Unregelmäfsigkeiten nicht sowohl dem Instrumente selbst, als vielmehr seiner Behandlungsweise zur Last zu legen sind. Ein grofser Theil der Uebelstände, die man, bei einem seltenen Gebrauche des condensirenden Elektrometers, ihm zum Vorwurfe zu machen geneigt ist, wird man, bei einem häufigern Gebrauche und der daraus sich ergebenden nähern Bekanntschaft mit demselben, seiner grofsen Empfindlichkeit zu Gute kommen zu lassen sich gezwungen sehen. Es treten allerdings Fälle ein, wo das auf die gewöhnliche Weise construirte *Bohnenberger*'sche Elektrometer seine Dienste ganz und gar versagt, indem es unter sich nicht gleiche, verworrene, auch wohl einander widersprechende Anzeigen liefert; allein in diesem Falle darf man es nur auseinander nehmen, die isolirenden Theile

desselben gut trocknen und reinigen, insbesondere aber darauf Rücksicht nehmen, daſs die durch die äuſsere Fassung der Glasröhren gehenden metallischen Theile mit dem Körper der Säulchen in unmittelbare Berührung kommen, (es geschieht nämlich zuweilen, namentlich wenn das Instrument lange an der Sonne steht, daſs der Kitt erweicht, womit die Fassungen an den Glasröhren befestigt sind, wodurch dann auch ein Abrücken der Fassungen von dem Säulenkörper erfolgen kann) und es wird wieder gute Dienste thun. Diesen letzteren Uebelständen läſst sich leicht durch einen verbesserten Bau des Instrumentes abhelfen, überhaupt werde ich durch meine Erfahrungen zu der Behauptung hingeführt, daſs es nicht sehr schwer halten dürfte, diesem Instrument eine messende Wichtigkeit zu verleihen, wie sie der heutige Zustand der Wissenschaft dringend zu fordern scheint, und gerade deſswegen bin ich hier in die Betrachtung einiger Hindernisse, die wegzuräumen sind, weitläufiger eingegangen, als man vielleicht gut heiſsen wird. Uebrigens gelten alle hier gemachten Bemerkungen zugleich auch für die noch folgenden Versuche, wo ich sie dann ganz unerwähnt lassen kann, um so mehr, als dort ohnehin ein genaues Beobachten der Gradation der Erscheinungen von keinem so groſsen Gewichte mehr ist, als hier.

Alle bisher mitgetheilten Erscheinungen an der einfachen geschlossenen galvanischen Kette sind genau so, wie ich sie längst schon für eine Kette mit einer *einzigen* Spannung aus theoretischen Gründen abgeleitet*) und in meiner Schrift auf eine noch einfachere Weise wiedergegeben habe. Die vorgeschrie-

*) Vgl. *Poggendorff's* Ann. B. 6. S. 459—469.

bene Form der Kette trägt zum Gelingen der Versuche nichts bei, man kann eben so gut statt der nassen Baumwolle ein mit *reinem* Wasser gefülltes parallelepipedisches Gefäfs nehmen und in dasselbe die Enden des Zink-Kupferbogens eintauchen lassen; aber nicht alle aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit gebildeten Ketten sind geeignet, jene Erscheinungen hervorzurufen, vielmehr treten in vielen Fällen grofse Veränderungen der Erscheinung ein. Hat man bei obigen Versuchen die Baumwolle auf den Metallbogen in der Art gezogen, dafs der an seinen beiden Enden mit Knoten versehene Docht in Einschnitte gezwängt wird, die an den schmalen Seiten des Bogens gemacht worden sind, wobei die Länge des Dochtes etwas kürzer als der Durchmesser des Halbkreises zu nehmen ist, damit der Docht durch die natürliche Elasticität des Metallbogens gespannt erhalten werde, so kann man sich von dem Daseyn solcher Veränderungen leicht überzeugen. Schon wenn Brunnenwasser statt des destillirten Wassers genommen wird, läfst sich die veränderte Natur der Erscheinungen nicht mehr verkennen; noch auffallender aber werden die Veränderungen und so, dafs die alten Gesetze der Erscheinung ganz verloren gehen, wenn man statt des reinen Wassers eine etwas starke Auflösung eines Mittelsalzes nimmt. Jedoch lassen sich die eingetretenen Abweichungen dadurch wieder schwächen und zuletzt ganz aufheben, dafs man den Baumwollendocht nicht auf die eben angegebene Weise an den Metallbogen befestigt, sondern ein oder mehrere Male um jedes Bogen-Ende windet; weswegen zur Beobachtung solcher Aenderungen in ihrer ganzen

Stärke nur die erstere Verbindungsart des flüssigen Leiters mit den Metallen recht geeignet ist. Um die Art und den Grund dieser Aenderungen näher kennen zu lernen, wollen wir unsere Versuche in einer etwas abgeänderten Art wieder aufnehmen.

Zu den jetzigen Versuchen nahm ich ein 3 Zoll langes, ¾ Zoll breites und 1 Zoll tiefes, rechtwinkelig parallelepipedisches Glasgefäſs und einen Zink-Kupferbogen, an dessen beiden Enden Seitenansätze, die mit dem übrigen gleichartigen Metall auf derselben Seite ein Continuum ausmachten, angebracht waren, und die sich genau an die schmalen Wände des Glasgefäſses anlegten, und dem Bogen Haltung gaben, wenn er mit ihrer Hülfe, wie ein Haken, in das Glaſsgefäſs eingesenkt worden war. Den Zwischenraum zwischen diesen beiden in das Glasgefäſs gesenkten Seitenansätzen füllte ich mit einer ziemlich starken Kochsalzlösung aus und prüfte dann die so gebildete geschlossene Kette hinsichtlich ihres elektrischen Zustands an einem mit dem Condensator versehenen *Bohnenberger*schen Elektrometer, indem ich entweder eine Stelle der Kette und zugleich die eine Condensatorplatte ableitend berührte, und während dieſs geschah von der andern Condensatorplatte nach der zu prüfenden Stelle der Kette eine blos leitende Verbindung mittelst eines mit reinem Wasser benetzten Baumwollenfadens gehen lieſs, oder indem ich zwei mit den Condensatorplatten aus einerlei Metall gebildete, und an isolirende Glasröhren befestigte Drähte, die an einem ihrer Enden Ansätze von mit reinem Wasser benetzter Leinwand oder Baumwolle erhalten hatten, mit ihren metallischen Enden an die gleichartigen Condensatorplat-

ten anlegte, und zu gleicher Zeit die zwei auf ihren elektrischen Zustand zu prüfenden Stellen der Kette mit den befeuchteten Ansätzen der beiden Drähte in Berührung brachte. Beide Arten den Versuch anzustellen gaben dieselben Resultate und diese blieben auch dann noch dieselben, wenn statt der ableitenden Berührung eines metallischen Theils und der einen Condensatorplatte, falls diese mit jenem Theil aus einerlei Metalle bestand, ein Draht von demselben Metalle die Gemeinschaft zwischen beiden herstellte. Um meine Beobachtungen gegen jede zufällige Störung möglichst zu sichern, habe ich bei jeder einzelnen die mit reinem Wasser befeuchteten Ansätze an den beiden Drähten, welche ohnehin nur einen Augenblick lang in der Flüssigkeit Dienste zu thun hatten, immer wieder durch frische ersetzt. Auf solche Weise erhielt ich von der mit Kochsalzlösung längere Zeit hindurch geschlossenen Kette am Elektrometer folgende Anzeigen:

A. Geschah die eine Berührung der Kette am Kupfer, die andere am Zink, oder an irgend einer Stelle der Flüssigkeit: so zeigten letztere Stellen stets eine stark positive Elektricität, die am Kupfer eine eben so stark negative. Die Stärke dieser Anzeigen war in allen diesen Fällen nahehin dieselbe und kam derjenigen gleich, welche ein ungeschlossener Zink-Kupferstreifen an demselben Elektrometer hervorrief; nur eine recht aufmerksame Beobachtung der jedesmaligen Bewegung des Goldstreifens, unterstützt durch eine in solchen Versuchen zu erlangende Sicherheit des Blickes wird im Stande seyn, eine höchst geringe Verminderung der elektrischen Anzeigen in

dem Maſs als die berührte flüssige Stelle der Kette dem berührten Kupfer näher rückt, zu erkennen, die jedoch, wenn die Salzauflösung nicht zu schwach ist, auf keinen Fall den achten Theil einer Zink-Kupferspannung ausmacht.

B. Geschah die eine Berührung der Kette am Zinke, die andere an irgend einer Stelle der Flüssigkeit: so waren alle Anzeigen am Elektrometer nur höchst geringe, und zwar völlig null, wenn die berührte Stelle der Flüssigkeit nahe am Zinke lag, und kaum $\frac{1}{8}$ einer Zink-Kupferspannung betragend, wenn die berührte Stelle der Flüssigkeit zunächst am Kupfer lag; übrigens entsprach die Zinkstelle einer positiven, die übrigen Stellen einer negativen Elektricität, so wie die Anzeigen irgend merklich wurden. Indessen muſs begreiflich hier, wo alle Anzeigen nur höchst geringe sind, auf die Entfernung aller blos zufällig herbeigeführten Wirkungen die gröſste Sorgfalt verwandt werden.

Diese Resultate stimmen mit dem, was die theoretischen Formeln geben, völlig überein, wenn man neben der zwischen dem Kupfer und Zink sich bildenden bekannten Spannung noch eine zweite voraussetzt, die in entgegengesetzter Richtung zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit sich bildet, und an Stärke jener zwar nicht völlig, aber doch nahehin gleichkommt. Zwar zeigt die Formel, daſs noch auf eine andere Weise ungefähr dieselben Erscheinungen entstehen können, wenn zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit in sehr geringer Ausdehnung ein groſses Hinderniſs der Leitung vorausgesetzt wird; *daſs aber hier kein passiver Widerstand der Leitung, sondern eine*

*durch Spannung thätige Kraft als die Ursache der Erscheinung angesehen werden müsse, davon kann man sich leicht und ganz durch dasselbe Verfahren überzeugen, welches ich in meiner frühern Abhandlung über die unipolaren Leiter in Anwendung gebracht habe,**) *um darzuthun, daſs die unipolaren Erscheinungen, welche durch Säuren und Alkalien an Metallen, die sie nicht angreifen, hervorgebracht werden, aus einer durch den Strom der Kette selbst erst gebildeten Spannung erklärt werden müssen, und nicht aus einem Widerstande der Leitung.* Daſs auch hier die zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit erweislich vorhandene Spannung in der geschlossenen Kette ein unmittelbares Erzeugniſs der Kettenwirkung ist, geht daraus hervor, weil diese Spannung vor dem Schlieſsen der Kette in der Berührung zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit nicht aufgefunden werden kann, auch nach erfolgter Oeffnung der Kette wieder ganz oder doch fast ganz verschwindet.

Nachdem ich so die sich immer gleichbleibenden Erscheinungen auseinander gesetzt habe, welche eine mit *starker* Kochsalzlösung geschlossene, einfache galvanische Kette am Elektrometer zeigt, wird es hinreichend seyn, wenn ich die Veränderungen der Erscheinung, welche durch Verdünnung der Flüssigkeit oder sonstige Abänderungen des Versuches hervorgerufen werden können, nur schnell durchlaufe, indem die meisten nichts besonders Merkwürdiges mehr darbieten. — Läſst man statt der starken eine mehr und mehr verdünnte Kochsalzlösung in die Kette einge-

---

*) Vgl. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. B. 3. S. 42.

hen, so werden die eben unter *A.* und *B.* angemerkten Unterschiede in den Anzeigen, welche die verschiedenen Flüssigkeitsstellen am Elektrometer geben, allmälig, jedoch nur sehr langsam, immer gröfser, und nur wenn endlich höchst reines destillirtes Wasser an die Stelle der Salzauflösung tritt, gehen die Erscheinungen in die schon oben unter den gleichen Buchstaben beschriebenen völlig über. Um einen Begriff davon zu geben, wie äufserst langsam dieser Uebergang sich gestaltet, und welche geringe Spuren von Salz im Wasser das Elektrometer noch mit Sicherheit anzugeben im Stand ist, will ich den Hergang der Erscheinung, wie er sich mir noch am gewöhnlichen Brunnenwasser ergeben hat, der Sonderbarkeit halber noch mittheilen. — Wurde in einer mit Brunnenwasser geschlossenen Kette das Kupfer ableitend berührt: so gab die zunächst an ihm liegende Flüssigkeitsstelle am Elektrometer in Zink-Kupferspannungen gemessen, wie durch eine unmittelbare Vergleichung erkannt wurde, schon $+\frac{1}{2}$, die Mitte der Flüssigkeit $+\frac{3}{4}$, und ihre zunächst am Zink anliegende Stelle oder das Zink selber $+1$; wurde hingegen das Zink ableitend berührt: so zeigte die Flüssigkeit zunächst am Zinke 0, in der Mitte $-\frac{1}{4}$, zunächst am Kupfer $-\frac{1}{2}$ und das Kupfer selbst -1. Es zeigen solche Angaben besser, als alle meine Worte thun könnten, die Nothwendigkeit der gröfsten Reinlichkeit und Sorgfalt beim Gebrauch und in der Bereitung der verschiedenen zu untersuchenden Flüssigkeiten, wenn anders eine genaue Kenntnifs der Eigenthümlichkeiten einer jeden in elektrometrischer Hinsicht, während sie die Kette schliefst, beabsich-

tigt werden soll. Uebrigens mache ich noch darauf aufmerksam, daſs der hier beschriebene Versuch nichts anders als eine weitere Ausführung des im Eingange zu dieser Abhandlung erwähnten, schon vor mehreren Jahren von mir angestellten Versuchs ist.

Ich habe so eben (unmittelbar vor der Angabe der Erscheinungen unter *A.* und *B.*) die Bedingung *einer längere Zeit hindurch geschlossenen Kette* gestellt. Diese Bedingung ist nicht ganz unwesentlich. Zwar beschränkt sich die Dauer des erforderlichen Geschlossenseyns bei nur einigermaſsen starken Salzauflösungen für die Versuche am Elektrometer meistens nur auf wenige Secunden; geschehen indeſs die Versuche so, daſs die, schon vor dem Schlieſsen der Kette bewirkten, leitenden Verbindungen zwischen den Condensatorplatten und den zu prüfenden Stellen der Kette im Momente des Schlieſsens so schnell als möglich wieder aufgehoben werden: so fallen die Anzeigen der mit einer Salzauflösung geschlossenen Kette von den hier angegebenen sehr verschieden aus, und rücken denen nahe, die völlig reines Wasser giebt, ja sie gehen ganz in diese über, wenn der Versuch mit hinreichender Behendigkeit ausgeführt wird. Man kann auf solche Weise durch das Elektrometer eben so sicher als auf jedem andern Wege sich überzeugen, daſs die zwischen dem Kupfer und der Salzauflösung nach dem Schlieſsen der Kette wahrgenommene Spannung durch die Kettenwirkung selber erst allmälig erzeugt wird.

Die groſse Beweglichkeit der in der geschlossenen Kette zwischen dem Kupfer und der Salzauflösung auftretenden Spannung läſst sich mittelst des Elektrometers noch auf sehr viele andere Weisen darthun, von

denen ich nur einige ganz kurz bezeichnen werde. Verlängert man die Flüſsigkeitssäule allmälig immer mehr und mehr, so nimmt die Stärke jener Spannung in gleicher Weise, wiewohl langsam, ab, und sie wächst aufs Neue an, sobald rückwärts wieder die Verkürzung geschieht. Noch mehr wird jene Spannung geschwächt, wenn man, während alle übrigen Umstände dieselben bleiben, der Kupferplatte, und zugleich auch der ihr zunächst liegenden Flüſsigkeitsschicht, auf eine kurze Strecke eine gröſsere Ausdehnung giebt als dem übrigen Theile der Flüſsigkeitssäule und der damit in Berührung stehenden Zinkfläche; ja wenn diese einseitige Vergröſserung der mit der Flüſsigkeit in Berührung befindlichen Kupferfläche weit genug getrieben wird, so fällt diese durch das Elektrometer zu erkennende Spannung ganz weg.*) Kurz man kann an der Hand des Elektrometers alle jene Anläſse zu Modificationen der Kettenwirkung wieder auffinden, auf welche man seither durch so viele und so vielfache Beobachtungen der chemischen und der magnetischen Wirkungen an der galvanischen Kette geführt worden ist. Hierher gehört auch der Einfluſs, den ein Umwinden des nassen Baumwollendochtes um die Enden des Zink-Kupferbogens auf die Erscheinung hat, wovon ich vorhin geredet habe.

Forscht man nach der Ursache der auffallend groſsen Abweichungen, welche der elektrische Zustand einer hydroëlektrischen Kette zeigt, je nachdem die Flüssigkeit in ihr reines Wasser oder eine Kochsalzlö-

*) Die zu solchen Versuchen erforderlichen Gefäſse von sehr mannigfaltiger Form kann man sich am bequemsten selbst aus Wachs verfertigen.

sung ist: so dringt sich der Gedanke auf, dafs die zwischen dem Kupfer und der Kochsalzlösung erzeugte Gegenspannung ihr Daseyn dem durch die Kettenwirkung aus dem Salz ausgeschiedenen Alkali verdankt, und dafs die auf der Seite des Zinks ausgeschiedene Säure defswegen zum Hervorrufen einer gleichen Erscheinung nicht geeignet ist, weil sie Gelegenheit findet, sich sogleich mit dem Zinke zu einem neuen Körper zu vereinigen. In der That wird diese Erklärung durch die Erfahrung unterstützt, dafs zwar Alkalien und Säuren mit Metallen, die sie nicht angreifen, starke Spannungen liefern, dafs aber Säuren mit Metallen, die von ihnen angegriffen werden, so wie Auflösungen von Neutralsalzen mit Metallen, die keine chemische Einwirkung in ihnen erleiden, keine oder doch nur ungleich geringere Spannungen zeigen. Ist diese Vorstellung die richtige, so folgt: dafs jene Abweichungen nicht blos von der Natur der Flüssigkeitsbestandtheile, sondern zugleich auch von dem Verhalten dieser zu den in der Kette vorhandenen Metallen abhängig seyn, und daher unter verschiedenen Umständen gar verschieden ausfallen werden. Diefs wird auch durch die Erfahrung bestätigt. Mit Säuren fallen die Anzeigen am Elektrometer anders aus als mit Salzen, und schon verschiedene Salze können völlig abgeänderte Erscheinungen hervorufen; ja sogar ein und dasselbe Salz ist im Stande mit verschiedenen Metallen schon recht fühlbar abgeänderte Erscheinungen zu liefern. Es kann meine Absicht nicht seyn, hier alle diese unzähligen Verschiedenheiten einzeln aufzuzählen, aber eine Eigenthümlichkeit, die in allen geschlossenen galvanischen Ketten immer wiederkehrt und überall dieselbe

bleibt, will ich noch ausdrücklich hervorheben; es ist folgende: *Es mögen sich in einer geschlossenen galvanischen Kette die beiden Metalle einander in vielen oder in den wenigst möglichen Puncten berühren, die Flüssigkeit mag noch so schlecht oder noch so gut leitend seyn, und sie mag die Metalle in einer sehr grofsen oder in einer sehr kleinen Fläche berühren, der Abstand zwischen den beiden Metallflächen mag noch so gering oder noch so beträchtlich seyn: — so zeigen diejenigen Theile der beiden Metalle, welche zunächst diesseits und jenseits der Berührungsstelle liegen, nach meinen vielfältigen Versuchen stets und zwar genau dieselbe Spannung, wie in der ungeschlossenen Kette, ja diese Unveränderlichkeit der Spannung behauptet sich in allen Ketten von bisher üblicher Form sogar in der ganzen Ausdehnung der Metalle in einer stets gleichen Weise.*

(Fortsetzung im folgenden Hefte.)

Ueber das Vanadin und dessen Eigenschaften,

von

J. Berzelius.

(Beschlufs von S. 374 des vorigen Bandes.)

B. Salze, in welchen das Vanadin das Radical der Säure ist.

Dieses sind theils Sauerstoffsalze, vanadinigsaure und vanadinsaure, theils Schwefelsalze, vanadinschwefeligsaure und vanadinschwefelsaure.

a) Vanadinigsaure Salze.

Diese Salze sind Verbindungen des Vanadinoxydes mit elektropositiveren Körpern als das Oxyd. Ich habe sie bis dahin noch sehr wenig studirt. Im Allge-

meinen kann man von ihnen sagen, dafs sie braun und schwarz sind; dafs blos die mit alkalischer Base im Wasser sich lösen; dafs deren Lösung dunkelbraun ist und durch überschüssiges Alkali gefällt wird, worin die vanadinigsaure Alkalien sehr schwer löslich sind; dafs die Verbindungen, welche das Vanadinoxyd mit den Erdarten und den Metalloxyden eingeht, im Wasser unlöslich sind und durch Fällung von Salzen solcher Basen mit vanadinigsaurem Kali erhalten werden. Sie sind schwarz oder dunkelbraun. Alle diese Verbindungen oxydiren sich, wenn man sie im feuchten Zustand, oder von einer Wasserschicht bedeckt, der Luft aussetzt, wobei sie sich in neutrale vanadinsaure Salze verwandeln. Bei unmittelbarer Berührung mit Luft werden sie oft sehr schnell grün; aber die vanadinigsauren Alkalien werden im gelösten Zustande nicht grün, sondern wenn man sie ruhig stehen läfst, so wird die Flüssigkeit von oben herab farblos und diefs geht nach und nach bis in die Tiefe fort. Solche vanadinigsaure Erden, deren vanadinsaure Salze im Wasser löslich sind, lösen sich allmälig durch Oxydation im Wasser auf, und das vanadinsaure Salz schiefst nach der Hand auf der Innenseite des Glases an; so ist z.B. die Flüssigkeit über dem vanadinigsauren Manganoxydul anfangs farblos, in demselben Mafs aber als der Niederschlag sich höher zu oxydiren anfängt, wird sie gelb. Der auf dem Boden liegende Niederschlag vermindert sich von Tage zu Tage, und in demselben Mafse schiefsen auf den Wänden des Glases rundumher schwarze Krystalle von neutralem vanadinsauren Manganoxydul an, und zuletzt bleiben blos diese Krystalle und eine gelbe Lösung übrig.

Vanadinsaures Kali. — Dieses Salz wird sehr leicht neutral und rein erhalten, wenn man ein Vanadinoxydsalz oder das Chlorür gelind erwärmt und mit kaustischem Kali im Ueberschusse versetzt, wobei ein Niederschlag gebildet wird, der sich nachher wieder auflöst. Die stark alkalische Flüssigkeit ist schwarzbraun und undurchsichtig. Sie wird in einem wohlverschlossenen Gefäſse dem langsamen Erkalten überlassen, wobei das vanadinigsaure Salz in kleinen, sehr glänzenden, bräunlichen Krystallschuppen anschieſst, während die Farbe der Flüssigkeit sich allmälig vermindert, so daſs sie zuletzt blos gelblich und völlig durchsichtig ist. Man reinigt die erhaltenen Krystalle zuerst mit ein wenig kaustischen Kali's, falls man schwefelsaures Vanadinoxyd zum Versuch angewandt hatte, wäscht das Kali nachher mit Alkohol fort, preſst sie und trocknet sie im luftleeren Raume. Sie stellen nun eine braune Masse dar, die ungefähr wie saures margarinsaures Natron glänzt, und sich auch in ganz offenen Gefäſsen unverändert aufbewahren läſst. Sie löst sich sehr schnell und reichlich, mit brauner Farbe, zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit im Wasser auf, aus welcher kaustisches Kali die Verbindung in Form eines braunen Pulvers wieder fällt; dieses löst sich beim Erhitzen in der alkalischen Flüssigkeit auf und krystallisirt dann während des Abkühlens, wobei die Mutterlauge nur eine gelbe Farbe behält.

Vanadinigsaures Ammoniak wird wie das vorhergehende erhalten, aber es ist vollkommen unlöslich in einer Flüssigkeit, welche eine gewisse Menge *freien* Ammoniaks enthält, wovon es in Form eines

braunen Pulvers ausgefällt wird, während die Flüssigkeit farblos zurückbleibt. Der Niederschlag löst sich mit brauner Farbe im reinen Wasser auf, und wenn man die Lösungen im luftleeren Raum über Chlorcalcium verdampft, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich nicht mehr im Wasser löst.

b) Vanadinsaure Salze.

Diese Salze können mit derselben Basis von verschiedener Färbung und in mehreren verschiedenen Sättigungsstufen erhalten werden. Dieser Umstand stellte im Anfange sehr grofse Schwierigkeiten entgegen, wenn es galt zu einigermafsen sicheren Resultaten hinsichtlich des Sättigungszustandes dieser Salze zu gelangen. Um den Leser aber nicht in die nämlichen Dunkelheiten zu verwickeln, mit denen ich zu kämpfen hatte bei meinen Versuchen, will ich zuerst meine Erfahrungen darlegen über die oft so gut als augenblicklichen Farbenveränderungen dieser Salze, und sodann die Versuche anführen, durch welche ich die Sättigungsstufen bestimmte.

Die vanadinsauren Salze mit Ueberschufs von Säuren sind jederzeit orangeroth oder einige auch blos gelb, was jedoch meist auf ungleichen Dimensionen der Krystalle beruht, indem die gröfsten gewöhnlich allezeit roth sind; unter den neutralen Salzen aber sind einige Krystalle mit derselben Basis bald farblos und bald stark gelb. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und defshalb liefern beinah alle Basen mehr oder minder rein gelbe neutrale Salze mit Vanadinsäure; aber einige der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und die alkalischen Erden, so wie die Oxyde des Zinks, Cadmiums, Bleis

und ebenso auch des Silbers, liefern auch farblose Salze von ganz demselben Neutralitätszustand, und gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das ungefärbte über, wobei es in einer gewissen Temperatur, welche 100° noch nicht übersteigt, sehr schnell seine Farbe verliert und farblos wird, sowohl im aufgelösten Zustand, als auch im festen, aber umgeben von einer Flüssigkeit, in welcher man es erhitzt. Die Salze, welche die Fähigkeit besitzen, farblos zu werden, verlieren die Farbe auch ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläſst; insbesondere, wenn ein Ueberschuſs an Basis vorhanden, was bei den gelben Alkalisalzen sogar nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obwohl dieser Ueberschuſs sich nicht mit den Salzen verbindet, und sowohl kohlensauer als kaustisch seyn kann. Folgendes kann als ein Beispiel dienen, wie es dabei zugeht. Wenn Vanadinsäure durch Digestion in einem verschlossenen Gefäſs in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, so erhält man zuletzt eine braungelbe Auflösung, welche doppelt vanadinsaures Ammoniak enthält. Wenn die Lösung klar abgegossen und nach dem Erkalten mit kaustischem Ammoniak versetzt wird, so daſs sie stark alkalisch reagirt, und wenn man sie dann in zwei Theile theilt, von denen der eine bis zur Farblosigkeit erhitzt wird, während man den anderen sich selbst überläſst, und beide neben einander zur freiwilligen Verdunstung hinstellt: so liefert die erhitzte Lösung ein farbloses, und die gefärbte Lösung ein gelbes Salz. Ganz ähnlich fällt das Resultat aus, wenn man die Lösungen mit Alkohol vermischt, welcher aus der einen ein weiſses und aus der andern ein citrongelbes Salz-

pulver ausfällt. — Löst man das farblose vanadinsaure Ammoniak in kaltem Wasser und fällt man mit dieser Auflösung eine Chlorbariumlösung, so wird die Mischung auf der Stelle gelb und liefert einen gelatinosen gelben Niederschlag. Erhitzt man die Hälfte dieses Gemisches über einer Weingeistlampe, so werden sowohl der Niederschlag, als die Flüssigkeit, binnen wenigen Augenblicken farblos. Der gelbe Niederschlag entfärbt sich, wenn er sich selbst überlassen wird, gemeiniglich nach 12 Stunden. Werden beide Niederschläge analysirt, so findet man sie ganz gleich zusammengesetzt. Es geht sonach hieraus ganz klar hervor, dafs zwischen den gelben und den farblosen vanadinsauren Salzen ein analoger Unterschied Statt findet, wie zwischen den Salzen der geglüheten und ungeglüheten Phosphorsäure, d. h. sie bilden isomerische Modificationen.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Vanadinsäure bediente ich mich des reinen vanadinsauren Ammoniaks und des Chlorbaryums. Bei einem Versuche tröpfelte ich eine Lösung des erstern in das letztere und bei einem andern geschah es in umgekehrter Ordnung. Der eine Niederschlag wurde erhitzt, damit er weifs wurde, den andern sammelte ich im gelbgefärbten Zustand; aber dieser wird während des Auswaschens beinahe farblos und beim Trocknen entfärbt er sich vollkommen. In beiden Fällen bleibt die Neutralität des Salzes unverändert.

Der vanadinsaure Baryt wurde bei $+60^\circ$ so lange getrocknet, als er am Gewichte verlor, wonach er gewogen und gelinde geglüht ward. So lange das Salz noch heifs war, war es blafsgelb, wurde aber beim

Abkühlen farblos. Es verlor dabei eine Portion chemisch gebundenen Wassers. Sodann wurde das Salz, in der Wärme, in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, welche es mit rother Farbe aufnahm, und zu dieser Lösung wurde so viel schwefelsaures Kali gesetzt, dafs die Masse in saures schwefelsaures Kali verwanwandelt wurde, mit welche das Barytsalz eine kleine Stunde lang im glühenden Flufs erhalten wurde; nach dem Abkühlen wurde das Salz in kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt; der auf dem Filter gesammelte schwefelsaure Baryt wird vollkommen ausgewaschen, geglühet und gewogen. Man versucht versucht vergebens den schwefelsauren Baryt aus der rothen Lösung in Schwefelsäure, entweder blos mit Wasser oder mit einer Mischung von Wasser und Salzsäure, rein zu fällen, und auch nach vorgängiger Abscheidung der Vanadinsäure durch Alkohol glückt es nicht besser. In allen diesen Fällen erhält man einen schwefelsauren Baryt, der beim Glühen gelb wird.

1.

a. 4,604 Grm. vanadinsauren Baryts hinterliefsen beim Glühen 4,3375 wasserfreien Salzes und hatten mithin verloren 0,2665 Grm. Wasser.

b. 4,2885 Grm. des geglüheten Salzes lieferten 2,98 Grm. schwefelsaurer Baryterde, welche 1,9449 Grm. Baryterde und folglich 2,3436 Vanadinsäure entsprechen. In der erstern befinden sich 0,2325 Grm., in der letztern 0,6093 Grm. Sauerstoff. Aber 0,20325 $\times$ 3 $=$ 0,60975. Die Menge des in *a.* erhaltenen Wassers beträgt, auf die analysirte Quantität reducirt, ein wenig mehr als *ein* Atom, was aber deutlich von etwas zurückgebliebenem hygroskopischen Wasser her-

rührt. Das Resultat des Versuchs ist 0,256 Wasser; er hätte aber nur 0,228 liefern sollen.

2.

1,608 Grm. vanadinsauren Baryts hatten 0,0895 Wasser geliefert und 1,06 Grm. schwefelsauren Baryts hinterlassen, welche entsprechen 0,69536 Baryterde mit 0,0727 Sauerstoff und 0,82514 Vanadinsäure mit 0,2145 Sauerstoff, was wiederum das Dreifache des Sauerstoffes der Basis ist; und das Wasser enthält 0,0778 Sauerstoff, was also gleichfalls mit dem vorhergehenden Versuch übereinstimmt.

3.

1,305 Grm. farblosen vanadinsauren Ammoniaks, durch Umkrystallisiren gereinigt und in fein gepulvertem Zustande bei + 60° getrocknet, wurden in einem gewogenen Tiegel calcinirt und hinterliefsen 1,0125 Grm. geschmolzener Vanadinsäure. Der Verlust = 0,2925 Grm. ist Wasser und Ammoniak. Aus dem Vorhergehenden ist klar, dafs die erhaltene Quantität Vanadinsäure 0,1879 Ammoniak entspricht, und folglich die Quantität des Wassers 0,1046 beträgt, dessen Sauerstoff, mit einem nicht erwähnenswerthen Ueberschufs, $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffes der Säure ist. Hieraus ist klar, dafs die analysirten Salze $\dot{B}a\dddot{V} + \dot{H}$ und $NH^3 + \dot{H}$ gewesen sind.

Die Analysen der doppelt-vanadinsauren Alkalien waren bedeutend schwerer und gaben niemals recht genaue Resultate, indem man das Alkali in keiner Weise in einer von Vanadinsäure so vollkommen freien Form zu erhalten vermag, um es gehörig wägen zu können, und defshalb erhält man jederzeit ein wenig zu viel für die Basis und etwas zu wenig für die Säure.

Ich löste das geglühte Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzte die Lösung mit ein wenig Zucker, digerirte sie damit, bis sie blau wurde, fällte mit Ammoniak, wusch mit Ammoniak haltigem Wasser aus, wobei aber am Ende ein wenig Vanadin mit in die Auflösung überging, rauchte die Flüssigkeit sodann ab, verjagte den Salmiak und wog den Rückstand. Obwohl diese Analysen aber niemals eine doppelte mit der Basis verbundene Säuremenge lieferten, so war dennoch die Abweichung so unbedeutend, dafs nicht der geringste Zweifel übrig blieb, dafs in diesen Salzen 1 Atom Basis mit 2 At. Säure verbunden sey.

Die vanadinsauren Salze haben keinen besondern von der Säure herrührenden Geschmack. Mit einer Säure vermischt werden sie roth, aber diese Farbe verschwindet meist alsobald wieder; und werden sie dann abgedampft, so setzt sich zuletzt eine rothe Masse ab, welche, falls die zugesetzte Säure die zur Sättigung der Basis erforderliche Menge nicht übersteigt, ein Salz mit grofsem Säureüberschufs ist. Mit Galläpfelaufgufs vermischt geben sie alsbald eine dunkele, Tinte ähnliche Flüssigkeit.

Vanadinsaures Kali. — Das *neutrale* Salz ist farblos, löst sich leicht im Wasser und läfst sich durch freiwillige Verdunstung zu einem Syrup condensiren, der allmälig zu einer milchweifsen Salzmasse, ohne bestimmte Krystallisation, gesteht. Wenn das Salz vor dem Verdampfen einen Ueberschufs an Kali enthält, so läfst sich dieser nun auswaschen, indem das neutrale Salz sich nur träg im kalten Wasser löst, und um so träger, wenn dieses Wasser alkalisch ist. Das ungelöste Salz gleicht dann einer weifsen Erde.

Es löst sich langsam, aber vollkommen, in reinem Wasser, und die Flüssigkeit wird nach dem Abdampfen aufs Neue syrupsdick, bevor das Salz gerinnt. Es schmilzt ziemlich leicht und ist gelb und durchsichtig, so lange es fliefst, wird aber weifs beim Gestehen. Im Alkohol löst es sich nicht. Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um auszumitteln, ob das Kalisalz auch eine gelbe Modification habe; aber bis jetzt bin ich noch zu keinem Resultate gekommen. Einmal geschah es, dafs die farblose Flüssigkeit, ihrem höchsten Concentrationsgrade nah, allmälig gelb und das erstarrte Salz citrongelb wurde, diefs kann aber auch von einer geringen Beimengung eines doppelt-vanadinsauren Salzes hergerührt haben.

Das *zweifach vanadinsaure Kali* kann durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit Vanadinsäure und auch durch Kochen des Salzes mit der Säure erhalten werden, aber in keinem dieser Fälle verwandelt sich die ganze Masse in zweifach saures Salz. Ich habe dieses Salz gewöhnlich in folgender Weise bereitet. Neutrales vanadinsaures Kali (ein Alkali-Ueberschufs ist ohne nachtheiligen Einflufs) wird in Wasser gelöst, die Lösung bis beinahe zum Kochen erhitzt, hierauf concentrirte Essigsäure, in kleinen Mengen auf einmal, zugesetzt und die Masse jedesmal umgerührt, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. (Enthält das Salz etwas Kieselerde, so fällt diese mit der Vanadinsäure nieder, ohne wieder aufgelöst zu werden.) Zuletzt kann man Essigsäure im Ueberschufs zusetzen, ohne dafs Fällung entsteht. Man läfst die Flüssigkeit sodann erkalten, nachdem sie vorher, falls sie nicht klar war, filtrirt worden. Sie hat dann eine

tief orangenrothe Färbung und setzt, wenn sie sehr concentrirt ist, ein schön rothes Salz in kleinen Krystallen ab, welche in eine das Gefäfs überziehende Rinde zusammengewachsen sind; war die Flüssigkeit aber verdünnter, so schiefst es in glänzenden Blättern an, deren Färbung um so reiner gelb ist, je verdünnter die Flüssigkeit war und je geringer die Menge des herauskrystallisirten Salzes ist. Nachher wird die Mutterlauge klar abgegossen und die Krystalle werden durch Waschen mit 50 procentigem Weingeist vom anhangenden essigsauren Kali befreit. Aus der Mutterlauge kann man das Salz mit Weingeist ausfällen, so dafs die Flüssigkeit farblos wird. Wenn man wenig Weingeist auf einmal hinzugiefst und jedesmal gut umrührt, so fällt das Salz in citrongelben glänzenden Schuppen nieder, die in der Flüssigkeit ähnlich flimmern, wie das saure margarinsaure Natron in einer Seifenlösung. Dieses Salz löst sich bedeutend mehr im warmen, als im kalten Wasser, aber es bietet eine ganz sonderbare Eigenheit dar, wenn man es von Neuem in Wasser löst. Wendet man nämlich viel Wasser an, und erhitzt man dasselbe langsam unter beständigem Umrühren: so löst sich das Salz ziemlich leicht auf ohne irgend eine Veränderung zu erleiden; nimmt man aber ganz wenig Wasser und erhitzt dasselbe z. B. in einer Metallschale über der Weingeistlampe: so zersetzt sich das Salz auf dem Boden der Schale in neutrales Salz, welches aufgelöst wird, und in etwas kalihaltige Vanadinsäure, welche ungelöst bleibt, und diefs geschieht beinah unausbleiblich, wenn das Salz vorher sein Krystallwasser verloren hatte. Dabei wird indefs

nicht alles Salz zersetzt, sondern nur ein gewisser Theil desselben, so daſs die Flüssigkeit ihre Farbe behält und beim Abkühlen zweifach vanadinsaures Kali absetzt. Das neutrale Salz bleibt in der Mutterlauge. Aber mit dieser Geneigtheit zur Zersetzung contrastirt in höchst sonderbarer Weise folgendes Verhalten. Wenn man eine kalte concentrirte wässerige Auflösung dieses Salzes mit kaustischem Kali, das in kleinen Portionen unter steten Umschütteln hinzugesetzt wird, vermischt: so sieht man daſs die Flüssigkeit, bei einem gewissen Ueberschusse von Kali, unklar zu werden anfängt. Ueberläſst man sie dann einige Augenblicke sich selbst, so fangen flimmernde, gelbe Krystallschuppen von zweifach vanadinsaurem Kali an niederzufallen, und man kann in dieser Weise den gröſsten Theil des aufgelösten Salzes niederschlagen. Man sollte wähnen, das kaustische Kali müsse das gelöste Salz augenblicklich neutralisiren, aber dieſs geschieht nicht. Ich glaubte natürlicherweise, als ich diese Erscheinung zum ersten Male wahrnahm, das gefällte Salz sey neutrales gelbes vanadinsaures Kali; aber ich fand, daſs die Auflösung desselben nicht entfärbt wurde durch Kochen, daſs es nach dem Schmelzen gelb blieb und mit gelber Farbe sich im Wasser auflöste, daſs es durch Chlorbaryum nicht gefällt wurde, und mehrere andere Eigenschaften, welche das zweifach vanadinsaure Salz von dem neutralen charakteristisch unterscheiden. Wurde dagegen das Kali in eine warme Lösung eingetröpfelt, woraus das Salz vom Alkali nicht verdrängt wird: so wurde es in ein neutrales umgewandelt, die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und kein Niederschlag entstand durch Abkühlung

derselben. In dem mit kalter Auflösung angestellten Versuch ist die gefällte alkalische Flüssigkeit gelb. Ich hoffte, die Niederschlagung derselben mit Alkohol sollte mir ein gelbes neutrales Salz liefern. Ich erhielt auch einen Niederschlag, aber er wurde nach der Hand grün in der Flüssigkeit. Dieſs ist eine Folge der gemeinschaftlichen Einwirkung des Kali's auf Alkohol und Säure, und findet nur in unbedeutendem Grade Statt, wenn die Salzlösung nicht mehr Kali beigemengt enthält, als ungefähr erforderlich seyn würde, um nur die eine Hälfte der Säure zu sättigen. Aber dann ist der gelbe Niederschlag ebenfalls hauptsächlich zweifach vanadinsaures Kali. — Das doppeltsaure vanadinsaure Kali enthält 10,42 p. C. Krystallwasser, dessen Sauerstoff dreimal so viel als das in der Base beträgt. Wenn das Wasser in der Wärme verjagt wird, so besitzt das rückständige Salz eine ziegelrothe Farbe. Das Salz schmilzt ziemlich leicht, läſst aber kalihaltige Vanadinsäure ungelöst zurück, wenn es von Neuem im Wasser gelöst wird.

Vanadinsaures Natron. — Das neutrale Salz verhält sich ganz wie das Kalisalz. Das zweifach vanadinsaure Natron schieſst beim freiwilligen Verdunsten in groſsen, durchsichtigen, orangerothen Krystallen an, welche in trockener Luft ihres Krystallwassers beraubt und gelb und undurchsichtig werden, ohne ihre Form zu verlieren. Es ist unlöslich im Alkohol.

Vanadinsaures Lithion ist sehr leicht löslich im Wasser. Das neutrale ist farblos und schieſst aus einer syrupsdicken Flüssigkeit in runden Krystallgruppen an, welche aus feinen von gemeinsamen Mittelpuncten ausgehenden Nadeln bestehen. Das zweifach-

saure Salz schiefst ebenfalls aus einer syrupsdicken gelben Löfung in grofsen orangerothen Krystallen an, die in trockener Luft ihr Krystallwasser verlieren. Es ist nicht so unlöslich im Wasser, dafs es bis zur vollkommenen Farblosigkeit der Flüssigkeit ausgefällt werden könnte, wie diefs bei den vorhergehenden der Fall ist.

Das *vanadinsaure Ammoniak* ist das merkwürdigste in dieser Klasse von Salzen, indem es uns ein leichtes Mittel darbietet, das Vanadin in einigermafsen reinem Zustande darzustellen. Man erhält das neutrale Salz in der Weise, dafs man eine Auflösung von einem der vorhergehenden Salze mit Salmiak sättigt, den man in einem Stücke hineinlegt und so lange darin läfst, als noch etwas davon aufgelöst wird. Durch doppelte Wahlverwandtschaft wird vanadinsaures Ammoniak gebildet, welches beinahe ganz unlöslich ist in einer Flüssigkeit, die Salmiak aufgelöst enthält, und daher in Form eines weifsen Pulvers niedergeschlagen wird. Dieses Pulver wird auf einem Filter gesammelt und zuerst mit einer Salmiaklösung, und nachher mit 60 procentigem Alkohol ausgewaschen, bis aller Salmiak fortgeschafft ist. Das Salz wird sodann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit ein wenig freien Ammoniaks versetzt und zum Anschiefsen hingestellt, wobei es eine Rinde bildet, welche aus ineinanderverwebten krystallinischen Körnern besteht, die selbst beim freiwilligen Verdunsten nicht gröfser werden, noch in deutlicheren Formen anschiefsen. Es bildet nun ein farbloses, halbdurchsichtiges Salz, welches nach gehörigem Austrocknen sich leicht aus dem Gefäfs entfernen läfst. In höherer Temperatur wird

es in solcher Weise zersetzt, daſs zuerst Ammoniak entweicht und das Salz braun wird, und nachher reducirt sich die Säure theilweis, und ein Gemenge von Ammoniak, Stickgas und Wasser entweicht, während vanadinsaures Vanadinoxyd zurückbleibt; wenn das Salz aber, in einem bedeckten Tiegel, auf der Stelle einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, so bleibt ein Gemenge von Suboxyd, Oxyd und vanadinsaurem Vanadinoxyd zurück. Die Ursache davon ist, daſs, da die Zersetzung des Salzes mit Sauerwerden anfängt, Ammoniakgas entwickelt wird, welches reducirend auf die bereits ammoniakfreien, stark erhitzten Salztheile einwirkt, und daſs zuletzt in der Mitte eine Portion Vanadinsäure zurückbleibt, welche ihr Ammoniak in einer Temperatur entläſst, die zur Reduction der Säure und zur Bildung von Oxyd noch nicht hinreicht, und zu deren Reduction das Ammoniakgas nunmehr fehlt, weſshalb sie vanadinsaures Vanadinoxyd bildet. Wenn dieser Rückstand zuerst mit kaustischem Ammoniak ausgekocht und sodann in einer Säure gelöst wird, so bleibt das Suboxyd ungelöst zurück. — Das Ammoniaksalz ist sehr träglöslich im kalten Wasser; es löst sich nicht allein in unbedeutender Menge, sondern auch zugleich äuſserst langsam darin auf. Weit schneller wird es vom heiſsen Wasser gelöst, und vorzüglich gut ganz in der Nähe des Kochpunctes. Wenn man das Wasser aber dabei nicht frei hält von Ammoniak, so wird die Lösung gelb. Dieſs beruht nicht darauf, daſs ein Theil der Base verflüchtigt wird, indem es eben so wohl Statt findet, wenn man die Flüssigkeit in einer verschlossenen und beinah angefüllten Flasche durch Einstellen in Kochen des Wassers erhitzt; auch

dann wird die Lösung nachher sowohl durch Alkohol als durch Salmiak gelb gefällt. Aber letzterer fällt das Salz nicht vollkommen, und wenn bei der Darstellung desselben nun ein Theil in Form der gelben Modification vorhanden, so wird dieser wohl mit der weifsen zugleich niedergeschlagen, aber wieder aufgelöst durch das schwächere Salmiakwasser, womit der Niederschlag ausgewaschen wird, welches indefs stark genug ist, um nichts von dem weifsen Salz aufzulösen.

Das zweifachsaure Salz wird in gleicher Weise erhalten wie das Kalisalz. Seine Auflösung ist orangeroth, und beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich in gröfseren und regelmäfsigen, durchsichtigen, gelbrothen, und beim Anschiefsen während des Abkühlens einer erhitzten Lösung in kleineren und unregelmäfsigen Krystallen ab. Es ist unlöslich im Alkohol und wird davon aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Vanadinsaure Baryterde. — Das neutrale Salz ist theils gelb, theils farblos. Wenn Chlorbaryum mit einem farblosen vanadinsauren Alkali gefällt wird, so erhält man dennoch das gelbe Salz, welches sich in Form einer pomeranzengelben gelatinosen Masse abscheidet, die beim Erhitzen schnell zusammenfällt und weifs wird. Dasselbe geschieht nach einiger Zeit von selbst, wenn man es in der Flüssigkeit stehen läfst. Keine Neutralitätsveränderung ist dabei merkbar. Das Barytsalz ist nicht so gar unlöslich im Wasser; das gelbe färbt auch die Lösung gelb, das weifse läfst sie ungefärbt. Die gelbe Lösung verliert nach der Hand ihre Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung überzieht sich das Glas mit kleinen weifsen Krystallkörnern. Dieses Salz schmilzt bei völligem Glühen zu

einer durchsichtigen gelbbraunen Masse, wie Colophon, zusammen, welche sich mit rothbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Es enthält $5\frac{1}{3}$ p. C. Krystallwasser, welche es beim Glühen verliert. Während es heifs ist, sieht es gelb aus, nach dem Abkühlen wird es aber wieder weifs. Das doppelt vanadinsaure Salz wird erhalten, wenn eine Lösung von Chlorbaryum mit doppelt vanadinsaurem Kali vermischt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, wobei das Barytsalz in kleinen, gelben, im Wasser träglöslichen, kurzen, prismatischen Krystallen anschiefst. Wenn man die Lösung, anstatt sie der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, mit kleinen Quantitäten Alkohols vermischt, bis sie anfängt sich zu trüben, so fällt das Salz nach einigen Augenblicken in glänzenden citrongelben Schuppen daraus nieder.

Vanadinsaure Strontianerde. — Die beiden Verbindungen, welche die Strontianerde mit der Vanadinsäure eingeht, gleichen denen der Baryterde, nur sind sie noch löslicher im Wasser, so dafs Chlorstrontium nicht auf der Stelle gefällt wird vom vanadinsauren Ammoniak; bald nachher aber schiefst das neutrale Salz in Form einer weifsen Rinde auf der Innenseite des Glases an. Das saure Salz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Körnern.

Die *vanadinsaure Kalkerde* ist noch leichter löslich als die beiden vorigen Salze und läfst sich auch nicht einmal durch Alkohol aus einer verdünnten Lösung niederschlagen. Bei langsamem Verdunsten schiefst sie aus den vermischten Salzlösungen in Form einer weifsen, bisweilen gelblichen Rinde an. Weder die Kalk-, noch die Strontianerde-Salze werden gelb,

wenn man sie mit vanadinsauren Alkalien vermischt. Die Salze aller drei Erden liefern basische, zuerst gelbe, nachher farblos werdende Verbindungen, die nicht löslich sind im Wasser und niedergeschlagen werden, wenn man deren Auflösung mit einer wässerigen Lösung jener Erden vermischt. Das Kalksalz fällt am trägsten nieder. Das zweifachsaure Kalksalz schiefst in ziemlich grofsen orangerothen Krystallen an.

Die *vanadinsaure Talkerde* ist sehr leicht löslich im Wasser und wird erhalten, wenn *Magnesia alba* mit Vanadinsäure in Pulverform und mit ein wenig Wasser gekocht wird. Die Lösung ist farblos und giebt beim freiwilligen Verdunsten einen Syrup, welcher nach und nach zu einer, aus kleinen runden Krystallgruppen bestehenden, Masse erstarrt, und diese Krystallgruppen sind wieder aus lauter, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunct ausgehenden, Nadeln zusammengesetzt. Das doppeltsaure Salz ist träge löslich im Wasser, wird vom Alkohol in Form eines gelben Pulvers gefällt, und bildet, bei freiwilligem Verdunsten, gelbe Blätter.

Vanadinsaure Thon- und Beryllerde. — Diese Erden liefern nur ein gelbes, neutrales, schwerlösliches und pulverförmiges Salz, welches durch Kochen nicht farblos wird und beim Aussüfsen mit gelber Farbe sich löst, das Beryllerdesalz bedeutend mehr als das Thonerdesalz. Die zweifach sauren Salze verhalten sich wie die neutralen.

Vanadinsaure Yttererde. — Das neutrale Salz wird mit gelber Farbe gefällt. Das zweifach saure Salz bleibt gelöst.

Vanadinsaure Zirkonerde. — Schwefelsaure Zir-

konerde wird weder von den neutralen, noch von den doppeltvanadinsauren Alkalien gefällt; von den neutralen wird es aber gelb gefärbt.

Vanadinsaure Thorerde. — Das neutrale Salz ist gelb und wird gefällt; es ist auch im kochenden Wasser unlöslich. Das zweifachsaure Salz ist löslich im Wasser.

Vanadinsaures Manganoxydul. — Das neutrale Salz ist im Wasser mit gelber Farbe löslich. Es wird erhalten durch Doppelzersetzung von vanadinsaurem Ammoniak mit Manganchlorür im Ueberschufs; man kann die gelbe Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Mangansalz in kleinen schwarzen Krystallen anschiefst, welche ein rothes Pulver geben und sich mit gelber Farbe wieder im Wasser lösen. Es kann auch mit Alkohol, in Form eines rostgelben Pulvers, ausgefällt werden, welches sich im Wasser wieder löst und aus demselben wieder herauskrystallisirt, wobei von Neuem schwarze Krystalle erhalten werden. Das doppeltsaure Salz wird vom Alkohol mit gelber Farbe gefällt, aber es krystallisirt aus dieser gelben Lösung in kleinen, rothen, ins Braune ziehenden Körnern.

Vanadinsaures Eisenoxydul. — Wenn man eine Eisenoxydulsalz-Lösung mit vanadinsaurem Kali vermischt, so erhält man einen dunkeln graubraunen Niederschlag, demjenigen ähnlich, welchen man mit vanadinigsauren Salzen erhält, so dafs man wohl schliefsen kann, es habe sich ein basisches vanadinigsaures Eisenoxyd gebildet. Auch löst es sich in Salzsäure mit grüner Farbe. Doppelt-vanadinsaures Kali liefert einen dunkelgrünen Niederschlag; bald nachher aber

wird die Flüssigkeit grün und der Niederschlag grau. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit wieder gelb und der Niederschlag grau, auch hat derselbe zugleich ein krystallinisches Aussehen angenommen.

Vanadinsaures Eisenoxyd. — Das, was von einem neutralen vanadinsauren Salze zuerst niedergeschlagen wird aus einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, löst sich noch einmal wieder auf; aber bald wird der Niederschlag beständig und seine Farbe ist dann strohgelb. Das doppeltsaure Salz fällt ebenfalls nieder; es hat die nämliche Farbe, nimmt aber nach einiger Zeit ein krystallinisches Aussehen an.

Vanadinsaures Kobaltoxyd. — Das neutrale Salz ist unlöslich, strohgelb, in Roth ziehend. Das saure ist löslich, wird aber vom Alkohol mit rostgelber Farbe gefällt.

Vanadinsaures Nickeloxyd. — Beide Salze, sowohl das neutrale, als auch das saure, sind im Wasser löslich. Sie werden vom Alkohol gefällt, das letztere mit braungelber Farbe, das erstere mit gelber. Das gelbe Salz giebt, nach Auflösen in Wasser und Verdunsten, eine dunkelgelbe, nicht krystallisirte Masse. Das saure Salz liefert hingegen kleine dunkelgelbe Krystalle. Dieses Salz löst sich nicht im Ammoniak.

Vanadinsaures Zinkoxyd fällt mit weifser Farbe nieder und ist unlöslich im kochenden Wasser. Das saure Salz ist löslich und liefert beim freiwilligen Verdunsten durchsichtige orangerothe Krystalle.

Vanadinsaures Cadmiumoxyd. — Das neutrale Salz wird theilweise, mit gelber Farbe, aus einer concentrirten Auflösung gefällt; das meiste schiefst nachmals

in Form einer weifsen krystallinischen Rinde an. Bisweilen wird auch der gelbe Niederschlag weifs. Das saure Salz ist löslich und wird nicht gefällt.

Vanadinsaures Zinn. — Die Salze beider Zinnoxyde werden nicht gefällt von vanadinsauren Salzen, aber das neutrale Zinnchlorür wird, mit vanadinsaurem Ammoniak vermischt, zuerst gelb gefärbt, und wenn man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen läfst, so wird sie farblos. Mit Zinnoxydsalzen bleibt sie gelb.

Vanadinsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz wird mit gelber Farbe gefällt. Aus einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyde fällen auch zweifach vanadinsaure Salze ein neutrales Bleisalz und die Flüssigkeit wird sauer. Dieses Salz verändert seine Farbe allmälig und wird nach 24 Stunden farblos und fällt dabei zu einem geringeren Volum zusammen. Es ist leicht schmelzbar. Das geschmolzene Salz ist gelb. Es ist bis auf einen gewissen Grad löslich in reinem Wasser und kann nicht ausgewaschen werden, sondern vermindert sich beständig. Es löst sich leicht in Salpetersäure, auch in verdünnter, durch gelinde Erwärmung auf. Wenn man es aber in einer gröfseren Menge concentrirter Säure löst und die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so fällt ein braunes Pulver daraus nieder, welches ein mit starkem Säureüberschusse verbundenes vanadinsaures Bleioxyd ist. Das neutrale Salz, auch wenn man frisch gefälltes und noch nasses dazu nimmt, zersetzt sich nicht durch Kochen mit kohlensaurem Kali.

Das zweifach vanadinsaure Salz wird erhalten durch Fällung des salpetersauren Bleioxydes mit zweifachsaurem vanadinsauren Kali. Es ist pomeranzen-

gelb und behält seine Farbe. Das Wasser wird beim Auswaschen davon gelb gefärbt. Es schmilzt leicht und wird nach dem Abkühlen roth und krystallisirt.

Schwefelsäure scheidet das Bleioxyd eben so wenig vollständig von der Vanadinsäure ab, als die Baryterde. Um diefs zu bewerkstelligen mufs man es mit saurem schwefelsauren Kali schmelzen.

Ich habe bereits angeführt, dafs das sogenannte chromsaure Blei von Zimapan nicht chromsaures ist, sondern vanadinsaures. Da ich eine kleine Stufe von diesem Minerale besafs, so hielt ich dessen Untersuchung für interessant genug, um eine genauere Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung desselben zu versuchen.

Das Mineral, welches im Ganzen farblos, aber so dicht mit Eisenoxydhydrat eingesprengt ist, dafs es defshalb bei einem flüchtigen Blicke bräunlich aussieht, enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es wurde zuerst, in fein gepulvertem Zustande, mit kohlensaurem Natron behandelt, womit es mehrere Male bis zur Trockne abgeraucht wurde. Im Natronsalze fand sich eine Spur von Arseniksäure, welche von 1,3 Grm. des Minerals zu unbedeutend war, um bestimmt zu werden, und etwas Chlornatrium, aber keine Phosphorsäure. Von dem mit Natron behandelten Pulver wurden durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali 1,325 schwefelsauren Bleioxydes erhalten. In einem anderen Versuche wurden von 1,002 Grm. 1,036 schwefelsaures Bleioxyd erhalten.

1,037 Grm. gelind erhitzten Mineralpulvers wurden in lauer und sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, was sehr leicht und mit Hinterlassung von 0,0075 scheinbar

mechanisch eingemengten Eisenoxydhydrates, von Statten ging. Aus dieser Auflösung wurden durch salpetersaures Silberoxyd 0,1065 Chlorsilber niedergeschlagen, welche 0,0263 Chlor enthalten und 0,1031 neutralen Chlorbleis entsprechen. Der Silberüberschufs wurde mit ein wenig Salzsäure ausgefällt, die Flüssigkeit abgeraucht, zuletzt mit Schwefelsäure vermischt, so dafs die Salpetersäure und Salzsäure dadurch verjagt wurden, und nachher wurde schwefelsaures Kali zugesetzt und die ganze Masse in einem Platintiegel geschmolzen. Nach Auflösung der geschmolzenen Masse in Wasser blieb schwefelsaures Blei zurück, welches, mit kochendem Wasser ausgewaschen und geglüht, = 1,071 wog, was 0,7878 Grm. Bleioxyd entspricht. Aus der im Wasser gelösten Salzmasse wurde durch kaustisches Ammoniak eine der Berücksichtigung nicht werthe Spur von Eisenoxyd und Thonerde, beide in Form von basischen Salzen mit Vanadinsäure vereinigt, niedergeschlagen. Dieser Versuch beweist, wenn die Vanadinsäure dem Verluste nach bestimmt wird, dafs dieses Mineral in der untersuchten Quantität enthielt

Chlorblei „	Chlor 0,0263		0,1031
	Blei 0,0768		
Bleioxyd	0,7878 — 0,0827	=	0,7051
Vanadinsäure	„	„	0,2213
Gangart	„	„	0,0075
			1,0370

Wie man diese Resultate auch drehen und wenden mag, so stimmt die Quantität des Bleioxydes dennoch nicht mit der der Vanadinsäure zusammen; aber da jedenfalls so viel daraus hervorgeht, dafs dieses Salz ein basisches ist: so kann man nicht umhin zu vermuthen, *dafs* auch das Chlorblei basisch sey; und wenn es sich

daher auf der schon vorher im Mineralreiche bekannten Stufe $= \text{Pb}\,\dot{\text{C}} + 2\,\dot{\text{P}}\text{b}$ befindet: so sind 0,1654 von der angegebenen Bleioxydmenge mit dem Chlorblei verbunden, wonach dann für das vanadinsaure Salz übrig bleiben 0,5398 mit 0,0387 Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt der Vanadinsäure beträgt 0,0572; $3{,}87 \times 1\frac{1}{2}$ ist aber $= 580{,}3$ oder die Vanadinsäure enthält $1\frac{1}{2}$mal den Sauerstoff des Bleioxydes und das Salz ist $= \dot{\text{P}}\text{b}^2\,\ddot{\text{V}}$. In 100 Theilen besteht sonach das vanadinsaure Blei von Zimapan aus 25,33 basischem Chlorblei, 74,00 basischem vanadinsauren Bleioxyd und 0,67 Bergart.

Vanadinsaures Kupferoxyd ist löslich im Wasser; vom Alkohol wird es mit gelber Farbe gefällt. Nach Auflösung im Wasser und Verdampfung bleibt eine dunkelgelbe, nicht krystallinische Masse zurück. Das saure Salz setzt sich aus einer Mischung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit doppelt vanadinsaurem Kali nach der Hand in Form einer gelben krystallinischen Rinde auf der Innenfläche des Glases ab.

Vanadinsaures Uranoxyd. — Sowohl die neutralen, als die doppeltsauren Verbindungen fallen mit blafscitrongelber Frbae nieder, und zwar mit einer blässern, als den einzelnen Bestandtheilen zukommt.

Vanadinsaures Quecksilberoxydul. — Das neutrale Salz bleibt zum gröfsten Theil in der Lösung zurück, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit vanadinsaurem Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Flüssigkeit gleicht im Anfang einer dunkelgelben Milch; nach einiger Zeit aber setzt sich ein geringer Niederschlag aus einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit ab. Das doppelt vanadinsaure Salz wird augenblicklich und mit orangenrother Färbung niedergeschlagen.

Vanadinsaures Quecksilberoxyd. — Das neutrale wird mit rein citrongelber Farbe niedergeschlagen, die überstehende Flüssigkeit aber ist auch gelb. Das saure Salz wird nicht einmal durch Alkohol gefällt. Das vanadinsaure Quecksilberoxyd wird auch im vollen Glühen nicht zersetzt. Es schmilzt und krystallisirt; wenn man es aber mit einem Alkali vermischt, so destillirt beim anfangenden Glühen metallisches Quecksilber über.

Vanadinsaures Silberoxyd. — Wenn eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyde mit vanadinsaurem Ammoniak im gepulverten Zustande vermischt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Umrühren alsbald seine Farbe verliert und weiſs wird. Erwärmt man ihn hierauf gelinde, so wird er wieder gelb, aber bläſser als er zuerst gefällt wurde. Das nämliche geschieht auch, wenn man ihn 24 Stunden lang in der Flüssigkeit bleiben läſst. Mit aufgelöstem vanadinsauren Ammoniak wird es ebenfalls gelb gefällt, aber die Farbenveränderung geht dann nicht so augenblicklich vor sich, indem der Niederschag sehr gelatinos wird. Das saure Salz ist pommeranzengelb, schmilzt beim Glühen und krystallisirt beim Abkühlen. Beide Silbersalze sind sowohl in Salpetersäure als im Ammoniak löslich, vom letztern aber werden sie nur in verdünnter Form gelöst und ein Zusatz von concentrirtem Ammoniak schlägt das Aufgelöste mit gelber Farbe daraus nieder. Vanadinsaures Silberoxyd wird nicht vollkommen zersetzt von Salzsäure, weder auf nassem Wege, noch beim Glühen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. Das Chlorsilber, welches dabei gebildet wird, enthält jederzeit Vanadinsäure.

c) Grüne vanadinsaure Salze.

Wenn man vanadinsaures Vanadinoxyd mit einer geringen Quantität eines Alkali's verbindet, so erhält man ein grünes lösliches Salz, welches, wenn die Lösung einigermaſsen concentrirt ist, zur Trockene abgedampft werden kann, ohne höher oxydirt zu werden. Es ist schwer zu sagen, für was diese Salze angesehen werden sollen. Einerseits könnte man sie für Doppelsalze von vanadinsauren und vanadinigsauren Basen halten; möglicher Weise könnten sie auch als untervanadinsaure Salze betrachtet werden. Eine Erfahrung, welche mit der letztern Ansicht übereinzustimmen scheinen dürfte, bietet der Umstand dar, daſs, wenn man vanadinsaures Kali mit kaustischem Kali in geringem Ueberschusse vermischt, doch nicht mit soviel, daſs es gefällt wird, und diese Lösung in eine Auflösung vom kaustischem Kali in Alkohol eingieſst, ein gelber Niederschlag entsteht, der, wie wir aus dem Vorhergehenden wissen, zweifach vanadinsaures Kali ist. Läſst man diesen Niederschlag aber 24 Stunden lang mit dem Alkohol stehen, so wird er nach der Hand dunkelgrasgrün und löst sich dann mit dunkelgrüner Farbe. Es ist klar, daſs die Lösung durch $\dot{K}\,\dddot{V}\,\ddot{\bar{V}}$ ausgedrückt werden kann; beim langsamen Verdunsten wird sie wieder gelb und verwandelt sich in zweifach vanadinsaures Salz. Auch könnte es möglicher Weise nichts Anderes seyn, als eine Verbindung, oder auch blos ein Gemenge, von vanadinsaurem Kali mit vanadinsaurem Vanadinoxyd. Gegen die Idee, daſs diese Salze untervanadinsaure Salze seyn könnten, streitet aber anderseits die Thatsache, daſs dieselben von überschüssiger Base, insbesondere unter Mitwirkung

von gelinder Wärme, in der Weise zersetzt werden, dafs das vanadinigsaure Salz, welches in Flüssigkeiten mit einem gewissen Ueberschusse von kaustischem Kali unlöslich ist, durch seine schwarze oder dunkelbraune Farbe erkennbar, daraus niedergeschlagen wird. Kohlensaure Alkalien färben sich damit braun ohne Fällung; dazu ist aber eine gewisse Quantität Alkali erforderlich und gewöhnlich auch Beihülfe von Wärme.

Diese grünen Salze krystallisiren nicht; doch habe ich die Ammoniak-Verbindung in grünen Krystallen erhalten, als eine Lösung von Vanadinoxydhydrat in kohlensaurem Ammoniak, in einem hohen und engen Cylinderglase, dem Zutritte der Luft ausgesetzt blieb, wobei sich durch höhere Oxydation des Vanadinoxydes schwarzgrüne strahlige Krystalle auf dem Boden des Gefäfses bildeten. Mit den anderen Basen werden sie gewöhnlich mehr oder minder dunkelgrün niedergeschlagen. Die verdünnten Lösungen derselben oxydiren sich, in Berührung mit der Luft, sehr schnell zu vanadinsauren Salzen und werden gelb oder farblos.

d) Schwefelsalze.

Diese Salze habe ich sehr wenig studirt, und ich kann davon beinahe nur sagen, dafs sie existiren.

Die *vanadinschwefelsauren Salze* mit alkalischer Base sind im Wasser mit einer dem englischen Porter ähnlichen Farbe löslich. Sie können aus den Sauerstoffsalzen durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhalten werden, oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, oder durch Auflösung der Vanadinsäure in schwefelwasserstoffsaure Schwefelbasen, oder endlich indem man vanadinhaltige Substanzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel schmilzt und nachher das

gebildete vanadinschwefelsaure Salz in Wasser auflöst. Letzteres ist oft eine anwendbare Methode, um das Vanadin aus unterschiedlichen Verbindungen auszuziehen. Aus den wässerigen Lösungen derselben fällen Säuren Vanadinschwefel mit einem Antheile der Basis verbunden, wenn die Säure nicht im einigermaſsen reichlichen Ueberschusse hinzugesetzt wird. Man muſs, wenn man diese Salze zur Ausziehung und Abscheidung des Vanadins benützen will, verhüten, daſs nicht Chlorverbindungen beigemengt sind, weil Chlorwasserstoffsäure sie im Fällungsmomente zersetzt und die Flüssigkeit dann beinahe jederzeit blau wird, was indeſs mit Schwefelsäure selten bis zu einem bemerkenswerthen Grade Statt findet. Das vanadinschwefelsaure Schwefelkalium wird aus seiner Auflösung durch Alkohol mit einer ziemlich schönen dunkel zinnoberrothen Farbe gefällt, welche durch Auswaschen und Zusammensinken des Niederschlags in Braun übergeht. Es löst sich im Wasser und die im luftleeren Raume verdampfte Lösung liefert eine schwarzbraune, erdige, nicht im Mindesten krystallinische Masse, die wiederum völlig im Wasser sich löst. — Wenn Vanadinsäure in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium aufgelöst und diese Lösung schnell abgedampft wird, so erhält man einen weiſsgrauen Niederschlag, welcher ein Gemenge von vanadinschwefelsaurem Schwefelammonium mit Schwefelüberschuſs ist und bei trockener Destillation Wasser, Schwefel und Schwefelammonium ausgiebt. Mit den Radicalen der alkalischen Erden erhält man vanadinschwefelsaure Salze, die aus den concentrirten Flüssigkeiten niederfallen, aber etwas löslich sind im Wasser und krystallisirt erhalten werden können.

Die *vanadinschwefeligsauren Salze* charakterisiren sich durch eine purpurrothe Farbe ihrer Lösungen, welche an Reichthum und Schönheit mit den oxymangansauren Salzen wetteifert. Die mit den alkalischen Erden sind schwerlöslich, braun, in Purpur ziehend. Um diese Salze mit ihrer wahren Farbe zu erhalten, werden Vanadinoxydsalze erfordert, welche keine Vanadinsäure oder irgend ein anderes Metalloxyd enthalten, so wie auch von Schwefelüberschufs freie, d. i. frisch bereitete Schwefelwasserstoff-Schwefelsalze.

Licht und Farben.

1. *Ueber Walter Crum's Farbentheorie*,

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Ueber die physikalische Bedeutung der *Farben* scheint unter den Naturforschern vom Fache jetzt kaum eine Verschiedenheit der Ansichten mehr obzuwalten. Alle erklären sie als Modificationen des *Lichts*, und zwar die Anhänger der Emanationslehre, als bestimmte Bestandtheile des Lichts, in welche es durch besondere Umstände zerlegt werde; die Anhänger der Vibrationslehre als Bewegungen des Lichts von specifisch verschiedener Gröfse der Wellen für jede einzelne Farbe. Die dritte nicht minder alte und in neueren Zeiten von *Göthe* so lebhaft als geistreich vertheidigte Vorstellungsart, nach welcher die Farben aus dem Zusammentreffen und Uebereinandergreifen von Licht und Nichtlicht, von Helligkeit

und Dunkelheit entstehen, wird von den mathematischen Physikern als ungenügend zur Erklärung der optischen Phänomene und unbrauchbar für die Berechnung der optischen Werkzeuge verworfen oder ignorirt. Es giebt jedoch eine grofse Zahl von Naturfreunden, welche sich den beiden herrschenden Ansichten nicht bequemen mögen und in Beziehung auf Farbenlehre das geltend machen, dafs die *Newton*sche offenbare Widersprüche und Willkürlichkeiten enthalte, und dafs die Anhänger der andern selbst zugestünden, es liefsen sich die durch Brechung entstehenden Farben gar nicht aus der Undulationstheorie erklären. So sey also dem Bedürfnifs unversagt, ja geboten, eine dritte, dem Gefühle wie der unmittelbaren Anschauung mehr entsprechende, Vorstellung von der Entstehung der Farben anzunehmen. Merkwürdig ist in dieser Beziehung eine in England kürzlich erschienene kleine Schrift von *Walter Crum**) („eine Experimental-Untersuchung über die Anzahl und die Eigenschaften der ursprünglichen [primary] Farben und über die Quelle der Farbe im Prisma.“ *Glasgow*, mit fünf schön illuminirten Kupfertafeln und einer Uebersichtstafel aller Abbildungen). Er glaubt nämlich mit Dr. *Reade* (in den Grundlinien einer neuen Theorie der Farben. *London* 1816) annehmen zu müssen, die Farben entstünden nicht aus dem Licht und auch nicht aus dem Zusammenwirken von Licht und Dunkelheit, sondern aus dem *Schwarzen!* Dieses

---

*) *An experimental inquiry into the number and properties of the primary colours, and the source of colour in the prism*, by *Walter Crum*, Esq. — Glasgow: *Ackinson et Co.* London: *Longmann et Co.* Paris: *Treuttel et Würtz.* Berlin: *Dümmler.* 1830. 8. (47 S. mit 5 illum. Kpfrn.)

folgert er hauptsächlich aus einem Versuche mit dem Prisma, durch welches eine schwarze Linie auf hellem Grunde betrachtet, sich in einen Streifen von Blau, Roth und Gelb auflöst. Diese seyen also die Grundfarben und sie würden durch Brechung aus dem Schwarzen, welches hinwieder aus ihnen gemischt sey, hervorgelockt. Eben so sey in dem durch das Prisma farbig gebrochenen Spectrum des Sonnenbildes die Dunkelheit oder der Schatten über und unter demselben die Ursache der Farben. Grün entstünde durch das Zusammenfallen von Gelb und Blau zweier Spectra; eben so Orange aus Gelb und Roth. Nur diese letztere Annahme stimmt mit der von *Goethe* überein, dessen Werk übrigens dem Engländer gänzlich unbekannt geblieben zu seyn scheint. Darum möge es auch hier genügen, nur das Vorhandenseyn einer Ansicht anzuzeigen, deren weitere Erörterung, oder gar Widerlegung, kaum hier erwartet werden dürfte, weil wir sonst in das weitläuftige und immer noch strittige Gebiet der Elemente der Farbenlehre uns begeben müfsten, in welchen überdiefs der Verfasser gar nicht bewandert zu seyn scheint. Die schon öfter besprochene Erfahrung, dafs wenn das Sonnenlicht durch das Prisma geht, in dem gebrochenen Strahl vorn sich ein farbloser Raum befindet, aber ein dahineingehaltener dunkler Körper auf einen Schirm einen mit Farben begränzten Schatten wirft, macht ihn (S. 39) sehr bedenklich; er sagt: „Dieser Versuch zeiget, dafs das Licht, obgleich es selbst keine Farbe enthält, sicherlich bei ihrer Erzeugung mitwirke. Es sey so umgeändert bei seinem Gange durch das Prisma, dafs ein dunkles Object, in seinen farblosen Strahl gehalten, hinter sich

einen Schatten von Blau, Roth und Gelb wirft. Ob diese Veränderung eine der wesentlichen Eigenschaften des Lichtes sey, oder ob in demselben Lichte sich alle einzelnen Strahlen durchkreuzten, wage er nicht zu entscheiden. Prismatisches Licht werde allem Vermuthen nach Eigenschaften besitzen, die dem polarisirten analog seyen.“ Von dem Ungrunde der letztern Annahme hätte der Verf. sich leicht überzeugen können; denn ein prismatisches Farbenbild zeigt, mit einem Kalkspath-Prisma oder einer Turmalin-Platte und anderen hierhergehörigen Mitteln untersucht, keine einzige der Eigenschaften, die dem polarisirten Lichte zukommen.

---

2. *Ueber Farben im Allgemeinen und über eine neue chromatische Skale,*

von

Leopold Nobili.*)

(Fortsetzung der B. I. S. 406—427 abgebrochenen Abhandlung.)

Metallfarben.

Die Mahler nehmen nur drei ursprüngliche Farben an, nämlich Roth, Gelb und Blau; durch die Mischung dieser drei Farben mit *Weiſs* und *Schwarz* werden von ihnen alle übrigen hervorgebracht. Schon in den Farben der dünnen Blättchen zeigt die Natur einen weit gröſsern Reichthum; stellen wir uns vor, die Farbe eines Blättchens sey auf die eines andern übergetragen, so vermischen sich beide und das Auge erhält den Eindruck einer neuen Farbe. Zahllos ist die Menge

*) Die groſse Anzahl interessanter und wichtiger Originalarbeiten, welche der Redaction des Jahrbuches seit jener Zeit zukamen, hat die Zurückschiebung dieser Uebersetzung bis dahin unumgänglich nöthig gemacht, was der geneigte Leser aus diesem Grunde gern entschuldigen wird. *D. H.*

der Combinationen, welche in der Weise gemacht werden können, und es scheint allerdings eine so große Verschiedenheit der Farben erforderlich, damit sie den in den drei Naturreichen vorkommenden entsprechen können. Indem ich dieser Bemerkung beipflichte, kann ich doch einige Schwierigkeiten nicht mit Stillschweigen übergehen. Mehrere der natürlichen Farben und namentlich die der Metalle haben nämlich nur eine geringe Aehnlichkeit mit denen der dünnen Blättchen. Wo soll man z. B. das Gelb des Goldes und das Roth des Kupfers aufsuchen? Die Farben, welche ihnen am nächsten kommen, werden in den ersten sieben oder acht Farben der Skale getroffen, wo das Gold seine Stelle unter den blonden, das Kupfer unter den brandgelben Farben finden kann; indessen ist der Unterschied so auffallend, dafs man einen Grund dafür aufsuchen mufs, ehe man sich mit dem blosen Principe der dünnen Blättchen begnügt.

Dieses Princip fordert es als eine wesentliche Bedingung, dafs die integrirenden Theilchen der Körper durchsichtig seyen. Es ist zwar wahr, dafs fast alle Körper das Licht durchlassen, sobald sie hinreichend dünn sind; aber es ist eben so wahr, dafs die Existenz eines einzigen vollkommen undurchsichtigen und zugleich gefärbten Körpers hinreichen würde, um uns aufzufordern, ein Princip für die Ursache der Färbung aufzusuchen, welches von dem von *Newton* gegebenen und blos auf durchsichtige Körper anwendbaren abweicht.

In meinen Abhandlungen über die elektrochemischen Erscheinungen habe ich gezeigt, dafs die Erscheinungen nicht ausschliefslich von einem der Pole

der Säule erzeugt werden. Die Erscheinungen, welche dazu dienen, die chromatische Skale zu bilden, rühren von den elektronegativen Bestandtheilen der Lösung (Oxygen und Säure) her, welche durch den Strom zum positiven Pole geführt werden, sich hier als dünne durchsichtige Schichten niederschlagen und so alle Farben dieser Skale hervorbringen. Dagegen führt der Strom zum negativen Pole die elektropositiven Elemente (Hydrogen und Metallbasen) und schlägt sie hier als Schichten nieder, welche nie die Farben dünner Blättchen zeigen. Man kann sich in keinem Falle täuschen, besonders ist dieses dann nicht möglich, wenn man die Lösungen mancher Gold- oder Kupfersalze anwendet, bei denen man negative Erscheinungen bemerkt, deren Farbe stets die des Metalles ist, welches die Basis ausmacht. In diesem Falle kann man unmöglich sagen, der Körper sey noch nicht hinreichend dünn, um durchsichtig zu werden. Die elektrochemischen Schichten fangen sowohl am positiven, als am negativen Pole mit der geringsten Dicke an; wenn demnach die Schichten, welche der positive Pol hervorbringt, die gewöhnlichen Farben dünner Blättchen zeigen, während diese Farben am positiven Pole ganz fehlen und hier nur die Farbe der Basis auftritt: so folgt daraus, daſs diese Basen entweder ganz undurchsichtig sind, oder daſs sie wenigstens eine geringe Durchsichtigkeit besitzen, so daſs sich die allgemeinen Gesetze nur dann darauf anwenden lassen, wenn man wichtige Nebenbedingungen aufstellt. Es ist in der That bewiesen, daſs die Farben, welche von der Dünnheit der Blättchen abhangen, nicht auf allen Arten von Körpern hervortreten; nur die

Körper, welche eine gewisse Durchsichtigkeit besitzen, können sie zeigen, die Metalle sind dazu nicht hinreichend durchsichtig. Dieses ist eine Thatsache, welche in der Wissenschaft, unabhängig von jeder systematischen Ansicht, aufgenommen werden muſs.

Gold und Kupfer.

Es ist nach *Newton**) nicht zu bezweifeln, daſs die Farben des Goldes und Kupfers zur zweiten oder dritten Ordnung gehören; mir scheint es dagegen wahrscheinlicher, daſs man sie nur in die erste bringen könne, indem dieses die einzige ist, welche Farben von metallischem Ansehen enthält. Wir müssen uns daran erinnern, daſs die ersten Farben der Skale in dem ersten Ringe *Newton's* nicht vollkommen scharf ausgesprochen sind, und daſs wir uns daher nicht wundern dürfen, eine Angabe dieses ausgezeichneten Beobachters zu berichtigen. Es ist übrigens bereits bemerkt, daſs diese Aehnlichkeit keinesweges sehr vollkommen ist; die Farben, welche dem Gelb des Goldes am nächsten stehen, sind das Blond No. 2 u. 3; aber diese sind offenbar weniger gelb als das Gold und dabei zusammengesetzter; sie enthalten einen Strich ins Grüne, welcher in der Goldfarbe nicht vorhanden ist.

Das Licht, welches durch dünne Goldblättchen geht, erscheint grün; mehrere Physiker haben diese Thatsache an die Erscheinungen dünner Blättchen gereiht, indem diese Blättchen stets die complementäre Farbe von derjenigen hindurchgehen lassen, welche sie reflectiren.

„Indessen," bemerke ich mit einem ausgezeich-

*) *Optica* Lib. II. pars III. prop. 5.

neten Physiker, „in den Ringen *Newton's* kommt kein Gelb vor, dessen complementäre Farbe ein Grün ist. Die durchgelassene Farbe ist stets blau und dieses Resultat stimmt auch mit der Construction überein, welche *Newton* Behufs der Zusammensetzung der Farben entworfen hat; aber nimmt man diesem Blau, welches nothwendig zusammengesetzt ist, eine gewisse Zahl violetter und blauer Strahlen, welche vom Gold absorbirt werden, so bleibt Grün übrig.“ *)

Es ist eine durch viele Beobachtungen erwiesene Thatsache, daſs das Licht beim Durchgange durch gefärbte Körper zum Theil absorbirt wird; diese Thatsache macht die Erklärung von *Biot* nicht blos wahrscheinlich, sondern berechtigt uns zu der Annahme, daſs bei der Reflexion eine ähnliche Absorption Statt finde, wie beim Durchgange. Denn wenn einige Strahlen, die hindurch gehen wollen, von der Substanz des Goldes absorbirt werden: so ist es doch wohl natürlich anzunehmen, daſs die übrigen Strahlen, welche im Innern des Körpers reflectirt werden, ebenfalls eine partielle Absorption erleiden; es wird daher eine Farbe entstehen, welche abweicht von denjenigen, die uns die gewöhnlichen Blättchen zeigen, welche so durchsichtig sind, daſs sie jede Art von Strahlen durchlassen.

Wie bereits bemerkt wurde, enthält das Blonde einen Stich ins Grüne, welchen wir nicht in dem schönen Gelb des Goldes finden; man muſs also annehmen, daſs dieses Grün bei der Reflexion absorbirt werde, der Rest giebt dann eine Farbe, welche dem Gelb des Goldes nahe kommt, oder wohl ganz mit ihm zusammenfällt.

*) *Biot* Traité de physique IV. 127.

Das Roth des Kupfers erfordert eine Reduction derselben Art; am nächsten steht ihm das Gelb No. 7. Diese Farbe hat jedoch einen Strich ins Violette, welchen wir beim Kupfer nicht antreffen, und welcher aus der Zusammensetzung entfernt, die Aehnlichkeit, wenn auch nicht vollständig, doch weit vollkommener macht.

Ich will hier nicht tiefer in diesen Gegenstand eingehen und die Eigenschaften untersuchen, vermöge derer die gefärbten Körper in ihrem Innern schneller und leichter einige bestimmte Arten von Strahlen absorbiren als andere; die Thatsache ist bewiesen, und es ist nöthig weiter zu gehen, da es nur darauf ankam zu untersuchen, worin der grofse Unterschied zwischen den Farben der Metalle und denen der dünnen Blättchen seinen Grund hätte.

Farben, welche unter Einwirkung der Hitze auf den Metallen hervorgebracht werden.

Jedermann kennt die prismatischen Farben, welche Stahl und Kupfer unter Einwirkung der Hitze annehmen; Zinn, Wismuth, Blei und andere Metalle zeigen beim Schmelzen ähnliche Farben.

Man hat fast allgemein angenommen, dafs diese Farben von der Oxydation abhangen. *Berzelius* bezeichnet die dünne auf diese Art gefärbte Schicht des Metalles mit dem Namen *Suboxyd.**)

*) Es wird öfter angenommen, dafs der Grund dieser Erscheinung in einer blosen Verrückung der Theile liege und so der Mitwirkung eines andern Körpers ausgeschlossen. Nach dieser Ansicht theilt sich das Metall in Blättchen von verschiedener Dicke, durch welche dann die Farben erzeugt werden. Die im vorigen Artikel erwähnte Undurchsichtigkeit der Metalle ist ein Hauptargument gegen diese Hypothese.

Ich habe stets einige Zweifel an der Genauigkeit dieser Erklärung gehabt, weil jeder Oxydationsgrad eine ihm eigenthümliche Farbe hat, welche in keiner Beziehung zu den Farben steht, von denen hier die Rede ist. Das bekannte Verfahren, dem Stahle durch passende Erhitzung eine violette Farbe zu geben, um ihn vor Rost zu schützen, hat mich stets überrascht. Wäre diese Farbe wirklich Folge einer Oxydation, so würde meiner Ansicht zu Folge der Stahl nicht nur nicht vor dem Rosten geschützt werden, dieses würde vielmehr noch leichter möglich seyn; man kann diese Oxydation zwar durch eine feine Politur lange Zeit verhindern, aber sie nicht aufhalten, wenn sie einmal angefangen hat.

Es mufs noch ein anderer Umstand in Betracht gezogen werden: die Farben, die sich an der Oberfläche zeigen und von denen hier die Rede ist, sind changirend und gehören offenbar mit denen der dünnen Blättchen in eine Klasse. Nun nehmen die Metalle nach dem eben Gesagten wegen ihrer Undurchsichtigkeit diese Art Färbung nicht an. Sollten sie nun bei dem Anfange der Oxydation wegen ihrer Vereinigung mit einer geringen Menge Oxygen plötzlich durchsichtig werden? Diese Annahme ist wenig wahrscheinlich und das Phänomen erfordert eine ganz andere Erklärung.

Wir wollen defshalb zu der im Anfange dieser Abhandlung erwähnten Entstehung der Farben auf einer Platinplatte zurückkehren. Die Platinplatte ist mit dem positiven Pole der Säule verbunden, und auf ihr schlagen sich die elektronegativen Bestandtheile der Lösung, in unserm Fall also das Oxygen des Wassers

und die Säure des Bleizuckers, nieder. Ich will hier nicht untersuchen, welche Art von Verwandtschaft oder welche Kraft Ursache sind, daſs sich diese Bestandtheile auf dem Platinablättchen als dünne Schichten niederschlagen: gewiſs aber ist es, daſs sie sich hier niederschlagen, ohne daſs die Platina davon angegriffen wird. Man könnte glauben, daſs nur die Platina, als ein schwer oxydirbares Metall, diese Eigenschaft besitze, jedoch haben auch Eisen und Stahl, also zwei leicht oxydirende Metalle dieselbe Eigenschaft sich mit elektronegativen Körpern zu überziehen, ohne davon auch nur im geringsten oxydirt zu werden. Meine vielfach abgeänderten elektrochemischen Versuche lassen in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig; sie zeigen, daſs Oxygen und gewisse Säuren sich auf der Oberfläche der Metalle als ein Firniſs fixiren können, ohne daſs dadurch die Natur der Metalle geändert wird, auf denen sie sich niederschlagen. Wir sehen hier also einen ganz neuen Zustand, welchen Oxygen und Säuren annehmen, der sich besonders durch folgende drei Puncte von dem gewöhnlichen Combinationszustand unterscheidet:

1) das Metall behält unter dieser niedergeschlagenen Schicht seinen natürlichen Glanz;

2) eben diese Schicht bedingt die Entstehung gefärbter Ringe in ihrer gröſsten Schönheit;

3) endlich befördert diese Schicht nicht nur nicht die Oxydation, sondern schützt die Metalle vor derselben an allen Stellen, wo sie angebracht ist.*)

---

*) Um zu zeigen, wie wirksam dieses Mittel ist, erwähne ich folgenden, vor zwei Jahren zu Paris angestellten Versuch. Ich nahm zwei Stahlplatten von derselben Be-

Die Existenz dieses neuen Zustandes ist für die Chemie von Wichtigkeit und verdient wegen der neuen Ansichten, zu denen sie führen kann, eine besondere Berücksichtigung.*) Indem ich mich hier auf die Farben beschränke, welche auf der Oberfläche der Metalle durch Einwirkung des Feuers erzeugt werden, glaube ich, daſs die Entstehung von diesen nicht länger in Zweifel gezogen werden kann. Sie werden durch das Oxygen der Luft erzeugt, aber nicht dadurch, daſs es die Oberfläche der Metalle oxydirt, sondern dadurch, daſs es sich wie in meinen elektrochemischen Versuchen auf der Oberfläche als eine dünne Schicht festsetzt.

---

schaffenheit und Politur, färbte die eine von ihnen durch das gewöhnliche Verfahren und legte sie beide während des nassen Hebstes vor das Fenster. Am Ende eines Monates war die nicht gefärbte Platte gerostet, die andere hatte wenig von ihrer Farbe verloren, aber es zeigte sich nicht die geringste Spur von Oxydation.

*) Ist es erlaubt eine Hypothese über diesen Zustand aufzustellen, so möchte ich annehmen, daſs die elektronegativen Elemente, welche in dünnen Schichten auf der Oberfläche der Metalle ausgebreitet sind, einen gröſsern Abstand von den Molecülen der letzteren haben, als es der Zustand der Combination erfordert. Wird diese Idee, die sich dem Geiste anderer Theorien anschlieſst, als richtig angenommen, so wird leicht begreiflich, weſshalb diese Schichten die Durchsichtigkeit behalten, welche zur Erzeugung gefärbter Ringe erforderlich ist, und weſshalb das Metall nicht angegriffen wird, wenn sie ihm noch nicht nahe genug sind, um eine chemische Verbindung mit ihm einzugehen. *Berzelius* hat vielleicht mehr als irgend ein anderer die hierbei obwaltende Schwierigkeit gefühlt, aber ist es nicht besser, dieselbe offen zu gestehen, als sie zu vermeiden suchen, indem man den Ausdruck *Suboxyd* gebraucht, welcher eben so unbestimmt ist, als der früher gebrauchte des Oxydationsprincips?

Kupfer, Zinn, Wismuth sind reine Metalle und ich sehe nicht ein, wie sie durch eine von der erwähnten abweichende Schicht gefärbt werden könnten. Legen wir ein Kupferblech auf ein rothglühendes Eisen, so wird es nach und nach wärmer und nimmt plötzlich die schönsten Farben an, welche in einem Momente verschwinden. Ehe das Blech gefärbt wird glänzt es mit einem metallischen Glanze: späterhin glänzt es nicht mehr und wird offenbar oxydirt. Der Moment, in welchem sich diese Farben zeigen, ist also derselbe, in welchem sich das Oxygen der Luft mit Gewalt gegen das Kupfer bewegt, gleich darauf aber erfolgt bei längerer Einwirkung der Hitze die Oxydation. Wenn man dagegen das Kupferblech von dem rothglühenden Eisen in dem Momente fortnimmt, wenn sich die erste Spur einer Farbenänderung zeigt, so breitet sich die Färbung langsamer aus, das Kupfer wird nicht oxydirt und das Oxygen, durch dessen Verbindung dieses bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme geschehen seyn würde, bedeckt das Metall nur in Gestalt eines Firnisses, durch dessen Durchsichtigkeit die gewohnten Farben hervorgerufen werden.

Und hierin liegt auch die Ursache der violetten Farbe, welche man dem Stahle mittheilt, um ihn vor dem Rosten zu schützen; vielleicht aber besteht die Schicht, durch welche die Farbe in diesem Falle hervorgebracht wird, nicht blos aus Oxygen, wie bei den einfachen Metallen. Der Stahl ist ein Kohleneisen, und indem sich der Sauerstoff der Atmosphäre mit Gewalt gegen diese Verbindung bewegt, so wäre es *wohl* möglich, daſs er sich auf irgend eine Art mit

dem Kohlenstoffe verbinde und die Schicht erzeuge, auf welche es hierbei ankommt. Jedenfalls aber ändert sich die Natur dieser Schicht nicht; sie ist stets elektronegativ und schützt das Metall eben so vor der Oxydation, als dieses die Schichten thun, welche durch das elektrochemische Verfahren erzeugt werden.

Die Farben werden in meinen elektrochemischen Versuchen mit einer überraschenden Schnelligkeit gebildet; eben so schnell zeigen sich die Farben auf den Metallen unter Einwirkung der Hitze. Sollen also diese dünnen Schichten erzeugt werden, so scheint es eine wesentliche Bedingung zu seyn, dafs sich die elektronegativen Bestandtheile mit einer gewissen Schnelligkeit zu dem Metalle bewegen. Diese Bedingung scheint dann auch zu erklären, wefshalb zur Erzeugung dieser Schichten entweder Elektricität oder Feuer erforderlich ist. Auf dem nassen Wege ist die Wirkung vielleicht zu langsam, es wird die Oberfläche nach und nach oxydirt, ohne dafs diese mit der dünnen und ausgebreiteten Schicht bedeckt wird, welche zu ihrer Entstehung eine Schnelligkeit erfordert, die bei dem zuletzt genannten Verfahren nicht Statt findet.

Die Natur zeigt uns im spathigen Eisenglanz (*fer spéculaire*) ein schönes Beispiel der Färbung, mit der wir uns hier beschäftigen. Die gewöhnliche dieses Minerales ist stahlgrau; indessen zeigen die Flächen dieser Krystalle häufig sehr schöne Farben, welche im Allgemeinen mit dem Blau der zweiten Ordnung No. 13 anfangen und bis zum Roth No. 37 oder 38 der dritten Ordnung gehen. Diese Farben sind changirend, wie die der Skale, und der letztern so ähnlich, dafs ich es versuchte, sie nachzubilden, schon im Voraus über-

zeugt, daſs sie gelingen muſsten. Ich täuschte mich nicht. Ein Krystall des spathigen Eisenglanzes, welcher natürlich gefärbt war, ist nicht zu unterscheiden von einem andern, auf welchem ich meine elektrochemischen Farben anbrachte. Ueber die Entstehung dieser Krystalle kann kein Zweifel obwalten; sie sind ein Product des Feuers und durch dieses sind sie gefärbt, indem auf ihrer Oberfläche Schichten entstanden, welche denen ähnlich sind, die man durch das elektrochemische Verfahren erhält. Auf nassem Wege wäre der Metallglanz verschwunden und die Oberfläche oxydirt worden.

Merkwürdige Eigenschaft einiger Farben der Skale.

Ich gieſse einen Tropfen Alkohol auf die violette Farbe No. 11 und breitete ihn dergestalt aus, daſs sie davon zum Theile bedeckt wird. Dieser angefeuchtete Theil zeigt nicht mehr die ursprüngliche violette Farbe; statt ihrer sieht man eine geschwächte Farbe, ähndem Kaffee, unter welchen Milch gegossen ist. Der nicht angefeuchtete Theil behält seine Farbe. Die Vergleichung läſst sich bei derselben Platte anstellen und der Unterschied beider Farben ist so groſs, daſs man nicht begreift, wie eine sehr dünne Schicht von Alkohol an dieser Stelle eine so groſse Verschiedenheit hervorbringen könne. So wie der Alkohol nach und nach verdunstet, erscheint die ursprüngliche Farbe wieder.

Derselbe Erfolg zeigt sich bei Wasser, Oel und Salzlösungen; die Dicke dieser nassen Schicht hat keinen Einfluſs auf das Gelingen des Versuches; möge sie nur dünn oder sehr dick seyn, stets ändert sich die violette Farbe in derselben Weise. Durchsichtige feste

Körper, wie Glas, Krystalle u. s. w. unmittelbar auf die violette Farbe gelegt, ändern sie nicht. Es scheint also zum Gelingen dieses Versuches erforderlich, daſs ein inniger Contact zwischen der Platte und dem durchsichtigen Körper vorhanden sey.

Unter dem Violett erleiden das Indigo No. 12 und das Blau No. 13, noch tiefer das Roth No. 10 und die Ocherfarben No. 8 und 9 ähnliche Aenderungen. Bei den übrigen Farben der Skale, bei denen der Versuch angestellt wird, zeigen sich diese Aenderungen entweder gar nicht, oder sie sind sehr unbedeutend im Vergleiche mit denen, die wir bei den Farben bemerken, welche in der Nähe des Violett No. 11 liegen.

Diese Thatsache schlieſst sich an keine andere, wie ich mich überzeugt habe, indem ich die Versuche unter verschiedenen Gesichtspuncten wiederholte, so daſs ich nicht im Stande bin, den Grund davon anzugeben.

Wirkung der künstlichen Erleuchtung während der Nacht.

Es ist eine bekannte Thatsache, daſs man nicht ohne Tageslicht über die Farben urtheilen kann. Aber wie ist die Aenderung der Farben beschaffen, welche man am Abende betrachtet? An meiner Skale habe ich selbst folgende Aenderungen bemerkt, da ich die sehr abweichenden Meinungen derer übergehe, welche ich in dieser Hinsicht um Rath gefragt habe.

1. Das Grün gewinnt an Stärke und Schönheit.
2. Das Gelb und Himmelblau werden matt und dunkler.
3. Das Blau und Indigo werden grünlich.
4. Das Violett rückt näher ans Blaue.
5. Das Roth - Violett wird violetter.

6. Die acht ersten Farben der Skale werden sich ähnlicher und gewinnen ein mehr metallisches Ansehen.

7. Die übrigen Farben behalten ungefähr dasselbe Ansehen.

Einige dieser Veränderungen zeigen sich auch am Tage, wenn man manche Farben der Skale durch ein grünes, gelbes oder blaues Glas betrachtet. Das künstliche Licht ist ohne Zweifel anders zusammengesetzt als das der Sonne, wahrscheinlich hat es wenig rothe, dafür mehr gelbe, grüne und blaue Strahlen. Aber wie mufs der gefärbte Körper beschaffen seyn, den man vor das Licht der Sonne halten mufs, um ihm dieselben Eigenschaften zu geben, welche das künstliche Licht hat? Das Problem ist interessant, aber noch zu lösen.

Harmonie der Farben.

Jederman glaubt, dafs meine Skale diese Harmonie in einem hohen Grade zeige. Ich habe schon früher erwähnt, welchen angenehmen Eindruck sie auf diejenigen macht, welche sie beobachten; ich füge noch hinzu, dafs die Künstler sich darüber wundern, dafs sie das Grün nicht an seiner gewöhnlichen Stelle finden, nämlich zwischen dem Gelb und dem Azur der zweiten Ordnung; aber ich nehme die beiden schönsten Grün der Skale, nämlich No. 32 und 41, und gebe sie den geschicktesten Künstlern, um für sie eine Stelle aufzufinden, welche besser ist, als die, welche sie in der Skale einnehmen. Fortgerissen von ihrer Gewohnheit bringen sie diese grünen Farben sogleich zwischen Gelb und Blau der zweiten Ordnung, überzeugt, dafs dieses ihre passendste Stelle sey. Aber bald zeigt sich die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung,

die Harmonie ist zerstört und zeigt sich erst dann wieder, wenn das Grün seine frühere Stelle hat. Aber worin besteht diese Harmonie? Bisher hat man dieselbe in folgender Weise auf das Princip der imaginären Farben zurückgeführt.

Wird eine Farbe einem bestimmten Grade von Erleuchtung ausgesetzt, und dann einige Zeit fest betrachtet und hierauf das Auge geschlossen: so verwandelt sich die Farbe, welche man angesehen hat, in eine andere, welche zwar bei einerlei Farbe stets dieselbe, aber für verschiedene Farben ungleich ist. Diese Farben nennen einige Physiker *imaginäre*, andere *zufällige* Farben. Folgende Tafel giebt die Uebersicht dieser Farben:

Wahre Farbe.		Entsprechende imaginäre Farbe.
Roth ,,	,,	Blaugrün
Goldgelb	,,	Indigo
Gelbgrün	,,	Violett
Blaugrün	,,	Roth
Indigo ,,	,,	Goldgelb
Violett ,,	,,	Gelbgrün.

Nachdem ich diese Tafel mitgetheilt habe, glaube ich nicht besser fortfahren zu können, als wenn ich folgende Betrachtungen von *Venturi* mittheile.

„Angenehm und harmonisch ist die Vereinigung oder Folge derjenigen Farben, welche einander correspondiren, dergestalt, daſs die Empfindung der einen die imaginäre Empfindung der zweiten fordert.“

„Die Frauen von Geschmack wissen, daſs die Farbe irgend eines Besatzes gut oder schlecht zu der Grundfarbe des Kleides paſst. *Leonardo da Vinci* versprach in einer Tafel das Verzeichniſs der harmonirenden und nicht harmonirenden Farben zu geben; *) aber er hat

*) *De la peinture.* Chap. 89.

dieses Versprechen nicht gehalten, und so viel mir bekannt ist, hat kein anderer Maler nach ihm genaue Regeln über die Harmonie der Farben mitgetheilt. Mehrere Physiker haben nur bemerkt, daſs das Roth in Verbindung mit dem Grün einen angenehmen Eindruck hervorbringt; *Newton* bemerkt, daſs das Orange gut zum Indigo paſst; und *Virgil* hatte vielleicht dieselbe Ansicht, wenn er seine Najade singen läſst:

Mollia luteola pingit vaccinia caltha."

„*Mengs* rühmt die Verbindung des Violetten und Gelben, derselbe bemerkt noch, daſs die Verbindung der drei Farben roth, gelb und blau keinen angenehmen Eindruck hervorbringt, daſs vielmehr neben jeder die Farbe stehen müsse, welche zwischen den beiden übrigen liegt, also neben dem Roth das Grün, neben dem Gelb das Violett und neben dem Blau das Orange."

„Diese verschiedenen Ansichten haben ihren Grund in den Veränderungen, die in der Retina beim Uebergang aus dem wirklichen Zustand in den imaginären vor sich gehen, dergestalt, daſs man als allgemeine Regel annehmen kann, daſs diejenigen Farben unter einander harmoniren, welche einander in der obigen Tafel gegenüber stehen."

„Wenn das Auge einige Zeit eine orange Farbe angesehen hat und sich nun von selbst ohne äuſsere Veranlassung auf Indigo richtet oder umgekehrt hat; wenn ferner in der Natur eine Hyacinthe von blauer Farbe neben einer Narcisse steht, und das Auge von einer Blume auf die andere gerichtet wird: so werden auf der Netzhaut durch diesen Wechsel dieselben Veränderungen erzeugt, welche das Gesichtsorgan

erfordert und der Eindruck, den man in dieser Weise empfindet, ist sehr angenehm. Diese beiden Farben sind angenehm, weil die eine von ihnen zu der andern führt; wenn umgekehrt das Auge von einer Farbe zu der andern übergeht, welche ihr nicht in der Tafel entspricht, so wird der Eindruck unangenehm, weil es sich in einer Lage befindet, die nicht zu seiner frühern Disposition paſst. Könnte das Farben-Klavier von *Castel* existiren, so würde die Modulation der Farben nach der oben aufgestellten Regel erfolgen.“*)

Ich will nicht läugnen, daſs die Disposition der Retina zur Erzeugung einer imaginären Farbe aus der wirklich gesehenen, einen Einfluſs auf die Empfindung hat, welche die Farben hervorbringen. Ich bin sogar geneigt anzunehmen, daſs dieses Streben des Gesichtsorgans den Farben, *die man aufmerksam beobachtet hat*, ein *Gefühl*, einen *Ausdruck* giebt, welchen sie ohne diesen Umstand nicht haben würden; aber dieses würde, wie wir in der Folge sehen werden, eine Art von *Melodie* und nicht von *Harmonie* seyn.

Die *Harmonie* ist nach meiner Ansicht eine momentane Wirkung, welche mehrere vereinigte Farben auf unsere Seele machen, welche ganz unabhängig ist von der Entwickelung der imaginären Farben. Damit diese Entwickelung Statt finde, muſs das Auge einige Zeit fest auf eine wirkliche Farbe gerichtet werden, und auch dieses genügt meistens nicht; es ist erforderlich, daſs diese wirklich gesehene Farbe

*) *Venturi recherche physique sur les couleurs, couronnée par la Soc. Ital. Modena* 1808.

auf eine bestimmte Art erleuchtet werde; wenn ich dagegen eine oder zwei Farben vor Augen habe, so urtheile ich über ihre Harmonie, ohne daſs erfordert wird, sie lange anzusehen, oder daſs sie sehr stark erleuchtet seyen; es ist hinreichend, sie einen Moment anzusehen und mein Urtheil ist eben so schnell gefällt, als wenn harmonische Töne auf das Ohr einen Eindruck machen. Wir wollen einen Moment annehmen, daſs ein Ton imaginäre Töne hätte, und daſs diese letzteren bestimmt würden, wenn das Ohr hinreichend lange eine einzige Eigenschaft von hinreichend verstärkten Tönen empfunden hätte. Dann würden sich diese imaginären Töne auch nur dann zeigen, wenn die ursprünglichen einige Zeit fortgedauert hätten; aber wenn man annähme, daſs sie den wirklichen Ton nothwendig und unter allen Umständen begleiteten: so würden sie mit ihm keine Harmonie bilden, sie würden einen Moment später entstehen und die Melodie erzeugen.

Eine gewisse Farbe steht schlecht neben einer andern. Der Eindruck, welchen das Auge dadurch erhält, ist eben so unangenehm, als die Wirkung einer Dissonanz auf das Ohr. Geht man dagegen von der einen Farbe durch die Zwischenfarben über, so wird dieses unangenehme Gefühl in ein angenehmes verwandelt. Unsere Skale bringt auf jederman denselben angenehmen Eindruck hervor, und hiervon liegt der Grund in der unübertrefflichen Schönheit der Farben und in der Art, wie sie in einander verschmelzen.

Nach dem Gesetze der imaginären Farben paſst das Roth sehr gut zu dem Grün. In unserer Skale

liegen die Lackfarben, welche das schönste Roth der Natur bilden, zwischen den grünen und orangen Farben und lassen sich sehr gut mit einander combiniren. Nach eben diesem Gesetze sollte das Violett nur mit dem Gelb harmoniren; in unserer Skale liegen die gelben Farben zwischen den blauen und ocherfarbenen und bringen daselbst eine angenehme Wirkung hervor. Dasselbe Gesetz verdammt die Vereinigung von Gelb und Himmelblau, und unsere Skale zeigt, daſs beide sehr gut zu einander passen, wofern diese Farben nur einen gewissen Ton und einen gewissen Grad von Helligkeit haben. Ich brauche, wie ich glaube, die Beispiele nicht zu vermehren. *Die Schönheit der Farben und die allmäligen Uebergänge* sind unserer Skale zufolge die wichtigsten Geheimnisse der Kunst. Aber es ist nicht stets erlaubt, diese Gradation der Uebergänge anzuwenden und der Künstler bedarf eines andern Führers, welchem er unter allen Umständen folgen kann; es ist nicht zu bezweifeln, daſs es eben so für das Auge Farbenaccorde giebt, welche andere an Aehnlichkeit übertreffen, als die Octave, die Quinte und die Terz auf das Ohr den Eindruck von vollkommneren Consonanzen machen; diese Accorde müssen aber noch bestimmt werden. Das Feld dieser Untersuchungen ist noch neu; sie lassen sich aber nicht vortheilhafter anstellen, als vermittelst unserer chromatischen Skale, welche die Farben in ihrer gröſsten Reinheit und dergestalt zeigt, daſs sie schon von selbst die Farbenreihe bilden. Dieses ist ein neuer Grund, das Studium der Skale sowohl den Physikern, als den Künstlern zu empfehlen.

(Beschluſs im nächsten Hefte.)

Zur Meteorologie.

1. *Einige Bemerkungen über Hagelbildung*, vom B. C. R. *Lampadius* in Freiberg.

Denison Olmsted's Abhandlung über die Ursachen der Hagelbildung, welche aus dem *Americ Journ. of Science* in dem *neuen Jahrb. d. Ch. u. Ph.* B. 1. H. 2. 1831. S. 154. u. s. f. mitgetheilt wurden, veranlafst mich zu folgenden Bemerkungen:

1) Ganz einverstanden bin ich mit Herrn Prof. *Olmsted* darüber, dafs die Bildung des Hagels keineswegs einer besondern elektrischen Einwirkung zuzuschreiben sey, und kein auf der Erde aufgerichteter elektrischer Leiter, reiche er auch noch so hoch, und selbst bis in die niedern Flugwolken der Donnerwetter hinauf, wird je die Hagelbildung verhindern können.

In Wäldern auf hohen Bergen, wo Ableiter an Ableiter steht, hagelt es eben so gut, als in den Ebenen, wenn sie zufällig ein Hagelwetter trifft.

2) Was aber die Annahme *Olmsted's*, als ob es des Zusammentreffens zweier in ihrer Temperatur verschiedener Windströme bedürfe, um Hagel zu bilden: so kann ich ihm in dieser Ansicht nicht beipflichten; und, wenn wir die so bestimmte Erfahrung zur Hand nehmen, dafs es höchst selten in der Nacht hagelt: so ist nicht einzusehen, warum nicht auch in der

Nacht ein solches Zusammentreffen zweier entgegen gesetzten Luftströme, eines kalten und eines warmen, möglich sey. Während den 40 Jahren, daſs ich mich mit meteorologischen Beobachtungen beschäftigt habe, sind mir nur zwei in der Nacht hagelnde Donnerwetter, und zwar noch vor Mitternacht, vorgekommen. Daſs es während meines Aufenthaltes in Göttingen, zu Radnitz in Böhmen, oder hier in der Freyberger Gegend irgend wo nach Mitternacht gehagelt habe, ist mir wenigstens nicht bekannt.

Folgende sind meine, zum Theil schon in meinem *Grundriſse der Atmosphärologie*, Freyberg 1814 gegebenen Ansichten, über den verschiedenen Aggregatzustand, in welchen sich das Wasser aus unserer Atmosphäre niederschlägt:

a. *Regen* bildet sich in jeder Luftschicht über dem Gefrierpuncte des Wassers. Manche Regentropfen können Schneeflocken in höherer Region gewesen seyn. Sie schmelzen während ihres Falles, wenn sie lange genug durch eine niedere wärmere Luftschicht fallen. Ist ihre Fallhöhe in letzterer nicht hoch genug, so sintern sie zu *Graupeln* zusammen. Im Frühlinge haben wir nicht selten gewitterartige Strichregen. Sie fangen mit Regen an, gehen in Graupeln über und enden mit Schnee, nach den verschiedenen Graden, wie sich die Erniedrigung der Temperatur in der Atmosphäre herabsenkt. Der *Glätteisregen* scheint von Umständen abzuhangen, die der Erscheinung, daſs wässerige Flüssigkeiten, wenn man sie plötzlich bewegt oder stöſst, nun erst gefrieren, ähnlich ist. Man sagt gewöhnlich es kann nur glätteisen, wenn die niedere Luftschicht kälter, als die höhere regnende ist; aber

warum gerinnen dann die feinen Regentropfen, welche sich als Eis an die Bäume u. s. w. anlegen, nicht schon in der Luft zu Schneeflocken oder zu durchsichtigen Eiskügelchen? Ich habe öfters bei 2 bis 3° — 0 Glätteisregen gesehen, der im Fallen völlig flüſsig war, und erst an den Gegenständen, auf welche er fiel, sich zu durchsichtigem Eise bildete.*) Man müſste nun hier annehmen, daſs — was nicht wahrscheinlich ist — nur die Gegenstände, welche ein solcher Regen oft Tage lang als Glätteis befällt, kälter als die sie umgebende Luft seyen. Kurz ich glaube, daſs der Glätteisregen noch nicht ganz richtig erkannt ist.

Nebelregen fallen aus dünnen Wolkenschichten und bei ruhiger Luſt. Je mehrere Wolkenschichten über einander liegen, je bewegter die regnenden Wolkenmassen unter einander, auch wohl je wärmer die fallenden Tropfen sind, um so *gröſser* sind letztere, die auch selbst durch Fallen in wasserdampfreicher Luft noch an Gröſse zunehmen. Stürme in der niedern Luftregion können indessen auch die Tropfen wieder mechanisch theilen und diesseits der Wolken in kleinere Tropfen umbilden.

b. *Bildung des Schnees.* — Der Regen- oder Schneebildung geht in der Regel die Bildung der *höher schwimmenden Nebel* oder *Wolken* voraus. Sel-

*) Als es stark bei SWWinde hier glätteisete, hing ich ein Thermometer mit freier Glaskugel in meinem Garten auf. Es zeigte 2,1 — 0 R. Nachdem dasselbe von 8 bis 11 Uhr früh dem nässenden Glätteisregen ausgesetzt blieb, überzogen sich die Kugel, so wie die gläserne Skale, ziemlich dick mit völlig durchsichtigem Eis und um 11 Uhr zeigte das Thermometer 1,8 — 0.

ten fallen gefrorene Wassertheilchen, und noch seltener Tropfen aus dem durchsichtigen Wasserdampfe der Atmosphäre nieder. Das Niederfallen einzelner, fast eisartiger Schneeblättchen, aus wasserdampfreicher und dabei sehr kalter und ruhiger Luft, habe ich einige Male in Petersburg und auch zuweilen in unsern Breiten gesehen. Im May des Jahres 1798 sahe ich auch hier zu Freyberg einmal ein solches Niederfallen von Tropfen, wobei jedoch der Himmel, obgleich ohne Wolken, nur lichtblau und dunstig, nicht eigentlich nebelig erschien. Die niederen Nebelmassen fangen nur dann fein zu regnen oder zu schneien an, wenn der Zustand der sie umgebenden Luft höchst feucht oder ein mit durchsichtigen Wasserdampf höchst gesättigter ist. Wolken bilden sich durch Abkühlung des der Erde entsteigenden durchsichtigen Wasserdampfes. Steigt dieser, wie es oft der Fall ist, sehr hoch, und namentlich im Sommer, weit über die Schneeregion eines Landes auf, so erscheinen uns bei dessen Abkühlung die hohen Strichwolken (Cirrh. strat.), wahrscheinlich negativ elektrisirt, noch über die höchsten Gebirgszüge der Erde erhoben, und in einer Temperatur, welche man mit Wahrscheinlichkeit 10 bis 15° – 0 R. annehmen kann. Je stärker die Sonne die Erde und ihre Atmosphäre erwärmt, um so höher wird auch der durchsichtige, specifisch leichtere Wasserdampf durch Expansion aufgetrieben. Niedere Wolken bilden sich entweder in der Luft selbst in mittlerer Höhe, oder auf den Kuppen der kältern Gebirgshöhen, oder auch aus aufsteigenden Nebeln der Thäler und Ebenen. Die auf den Gebirgen erzeugten Wolken ruhen oft auf ihren Kuppen Tage lang, bis die expandi-

ren Kraft der Sonnenstrahlen sie zum Steigen, oder ein starker Wind sie zum Fliehen nöthigt. Im Einzelnen erscheinen diese niederen Wolken zerrissen florartig, ohne Begränzung der Ränder. In Massen zusammen gedrängt, zeigen sie sich als Haufenwolken (Cirrh. Cumul.) mit begränzten Rändern, vorzüglich nach oben. Sie scheinen gewissermassen aufgequollen, zuweilen mit ebener Basis. Wahrscheinlich sind alle diese niedern Wolkenmassen positiv elektrisch; wenigstens haben mir die Nebelmassen der Gebirge stets positive Elektricität am *Benett*'schen Elektrometer gezeigt.

Alle diese Wolkenmassen nun, sie mögen schwimmen in welcher Temperatur es auch sey, müssen wir als höchst feine *Wassertheilchen*, nach den verschiedenen Schichten theils negativ, theils positiv elektrisirt, betrachten. Der Wasserdampf zersetzt sich also nicht zu *Eis*-, sondern zu *Wasseratomen*. Ob diese Theilchen, wie es einige angenommen haben, kleine Bläschen sind, möchte wohl schwer nachzuweisen seyn. Solche Bläschen setzten ein Einschliefsen von einer gasartigen Flüssigkeit voraus; denn von der elektrischen Materie selbst wissen wir nicht, dafs sie einem Liquidum eine solche Gestalt geben könne. Wahrscheinlicher ist es, dafs jedes Wassertheilchen einer Wolke seine elektrische Umgebung (Atmosphäre) hat, welche sie bei gleichnamiger Elektricität durch Zurückstofsen von einander entfernt hält.

Wolken nun regnen und schneien nicht, wenn sie gleichartig elektrisirt in trockener Luft stark verdunstend schwimmen. Treffen aber verschiedenartig elektrisirte Wolken zusammen, so vereinigen sich die

entgegengesetzten Elektricitäten,*) und es beginnt die Tropfenbildung, welche, wenn sie bei niederer Temperatur erfolgt, jeden gebildeten Tropfen im Augenblicke nach seiner Bildung zu *Schnee krystallisirt*. Selten erfolgt diese Regen- oder Schneebildung in gleichartig elektrisirten Wolken; nur dann, wenn durch grofse Anhäufung der Wolkenmassen, oder durch entgegengesetzte Luftströme, die Wolkentheilchen durch mechanischen Druck einander genähert werden. Bei den verschiedenen Gestalten des Schnees in Hinsicht auf die Variationen der Krystalle, und der Gröfse und Härte der Schneeflocken ist wohl Mehreres zu berücksichtigen, nämlich: ob die Luft der schneienden Wolke ruhiger oder bewegter, ob die Elektricität der Wolke positiv oder negativ ist, welchen Einflufs dabei die aus den Wassertheilchen im Augenblicke des Gefrierens austretende Luft hat, und bei welcher Temperatur sich der Schnee bildet. In alle die hierher gehörigen Erörterungen tiefer einzugehen, würde mich zu weit von dem Zwecke gegenwärtiger Bemerkungen entfernen, und ich führe hier nur noch die wohl nicht zu bezweifelnde Thatsache an, dafs kleinere und gröfsere Schneeflocken sich in bedeutender Höhe über der Schneeregion bilden und eine Temperatur von 10 bis 15° — 0 (vielleicht noch niedriger) annehmen können. Auf diese Annahmen nun gründe ich

*) Es würde jedoch auch eine z. B. positiv elektrische Wolke regnen, wenn sie in einer negativ elektrisirten wolkenfreien Luftschicht anlangte. Wenn wir übrigens annehmen, dafs die Elektricität der Atmosphäre sich in zwei Schichten, die untere positiv, die obere negativ polarisire: so ist das allerdings nur eine wahrscheinliche Hypothese.

c. *Die Erklärung der Hagelbildung.* — Die Hagelwetter entstehen vorzüglich bei stark erwärmter Atmosphäre, gewöhnlich am Tage, selten in der Nacht und nie viel nach Mitternacht. Sie sind auf die gemäſsigte Zone beschränkt und finden weder in der heiſsen noch kalten Zone Statt.

Wenn sich Hagel bilden soll, so gehört dazu ein Gewitter, dessen obere Wolkenschichten über der Schneeregion, welche bekanntlich nach verschiedenen Umständen bald höher, bald tiefer steht, schweben. Jedes Gewitter bietet uns mehrere Wolkenschichten, doch von verschiedener Höhe, dar. Je höher die Wolkenschichten hinauf über einander sich lagern, um so heftiger ist der Niederschlag. Mannigfaltige genaue Beobachtungen zeigen mit Sicherheit, daſs die Massen der Gewitterwolken sich oft in 6000 bis 8000 Fuſs Höhe über einander gelagert bewegen. Sie lassen kaum noch einen Schein des Sonnenlichtes durch. Wenn sich nun in den über der Schneeregion der jedesmaligen Tageszeit, in welcher der Hagel fällt, schwebenden Wolken Schneeflocken bilden, welche mehrere Grade unter dem Gefrierpunct erkaltet sind: so fallen diese durch die niederen regnenden Wolken, und es lagert sich von Tropfen zu Tropfen das Eis, zuweilen noch mit einer Tendenz zur Krystallisation, um den kalten Schneekern, gewöhnlich in concentrischen Kreisen. Weil diese Erstarrung des Wassers um den höchst kalten Schneekern in der steten Bewegung des Falls erfolgt, kann der Hagel nicht regelmäſsig krystallisirt seyn. Einige Beobachter haben Hagel ohne Schneekern gesehen; das würde der Fall seyn, wenn der Schnee hoher Wolken selbst mehr

dicht oder eisartig geronnen wäre. In der Regel hat aber jedes Hagelkorn einen sichtbaren Schneekorn. Die Gröſse des Hagels hängt von verschiedenen Umständen ab, nämlich:

1. von dem Grade der Kälte, welchen der Schnee bei seiner Entstehung hatte;
2. von der Gröſse der gebildeten Schneeflocken, und
3. von der Höhe der regnenden Wolken, durch welche der sich bildende Hagel fällt.

Etwas weniges kann auch von dem Hagel in der niedern wärmern Luft unterhalb der Wolken wieder abschmelzen. Der gröſste Hagel wird also dann entstehen, wenn höchst kalte groſse Schneeflocken durch eine sehr hohe Schicht regnender Wolken niederfallen.*) Am Tage werden die oberen Wolkenschichten durch die Expansionskraft der Sonnenwärme höher als in der Nacht gehoben; eben so höher im Sommer als im Winter. Zu einem Nachthagel gehört eine auſserordentliche, auch bis gegen Mitternacht noch in der höhern Atmosphäre fortdauernde Temperatur. Näher der Linie erreichen wahrscheinlich die oberen Schichten der Gewitterwolken die Schneeregion nicht, oder, wenn sich ja kleiner Hagel bildet, so löst er sich in der untern sehr warmen Luft wieder auf. In den kalten Zonen senkt sich die Schneeregion so weit nieder, daſs sämmtliche Gewitterwolken schneien, und nur während einiger Monate die Schneeflocken in der niedrigen wärmern Luft wieder zu Regentropfen zusammenschmelzen.

---

*) Zuweilen sind mehrere Hagelkörner zusammengesintert und zeigen dann mehrere Kerne.

Wenn endlich in dem Zusatze zu der Uebersetzung der *Olmsted*'schen Abhandlung S. 173, so wie auf der vorhergehenden Seite der Langsamkeit des Falles der Hagelkörner gedacht, und dieses allein dem Aufenthalte, welcher durch den aufsteigenden und sich zu Eis an den Hagel verdichtenden Wasserdampf entsteht, zugeschrieben wird: so dürfte dieser noch in einem höhern Grade durch die Wassertheilchen und Tropfen der Wolkenmassen, durch welche der sich immer gröfser bildende Hagel fällt, erfolgen, und zwar durch die Verminderung der Schwerkraft durch die Adhäsionskraft.

Ueberhaupt kann der Wasserdampf der Atmosphäre allein, wohl nicht hinreichen, die bedeutende Menge Eis für die Hagelkörner herzugeben. Ein Schneekorn müfste sich dann z. B. in einem etwa 4 Loth wiegenden Hagelstück den gesammten Wassergehalt aus etwa 96 C. F. der wasserdampfreichsten Luft angeeignet haben.

Zu mehrerer Bekräftigung, der von mir gegebenen Ansicht über die Hagelbildung, sey es mir nun noch erlaubt, einige hieher gehörige zweifelerregende Fragen zu beantworten; nämlich:

1. Erhebt sich wirklich ein Theil der Wolken zu der Höhe, in welcher eine Temperatur von 10 bis 15° — 0, und vielleicht eine noch niedrigere, Statt finden kann? Folgende Data scheinen diefs aufser Zweifel zu setzen.

Schon die Bildung der niedern Wolkenschichten reicht bis zu einer bedeutenden Höhe der Atmosphäre. Herr *v. Humboldt* sagt hierüber unter andern: „Trotz der ungeheuren Trockenheit der Luft auf dem

hohen Gipfel der Andes-Gebirge in Mexiko befindet sich der Reisende oft jeden Augenblick in dicken Nebel gehüllt.“ *Bouguer* schätzte die Höhe der sich aus diesen Nebeln in Südamerika bildenden Wolken 7 — 800 Toisen. Von den noch höheren Strichwolken sagen diese und andere die Gebirge Bereisende, daſs sie, dem blosen Anblick nach, noch eben so hoch von den Bergen, als von niedern Puncten erschienen. Ist dieses auch Täuschung, so zeigt es doch die auſserordentliche Höhe dieser Oberwolken an. Nehmen wir nun die Erfahrung mehrerer Areonauten, welche in den Sommermonaten leicht die Temperatur des Gefrierpunctes erreichten, so wie die bedeutende Tiefe, zu welcher sich in den gemäſsigten Zonen im Sommer zuweilen die Schneelinie herabsenkt, zum Anhalten, so findet sich nichts Widersprechendes in der Annahme, daſs in den höheren Regionen eine Bildung von sehr kalten Schneeflocken Statt finden könne. — Man könnte

2) noch einwenden: die Gewitter ziehen aber tiefer. Sie berühren mit ihren Wolken oft die Thurmspitzen und auf hohen Bergen kann man zuweilen über die Gewitter hinwegsehen.

In dieser Hinsicht ist *erstlich* zu bemerken, daſs die Hochgewitter am häufigsten hageln; und *zweitens*, daſs, wenn auch die niedere Wolkenschicht eines Gewitters sich bis nahe zur Erde herabsenkt, die höhere sich dennoch über der Schneeregion befinden kann. Gewöhnlich sind bei einem Gewitter wenigstens 3 Wolkenschichten zu unterscheiden, nämlich die höhere aus den Strichwolken gebildete Wolkendecke, die aus den Ränderwolken gebildete Wolkenmasse in der Mitte,

und einzelne oder auch häufig sich schnell vermehrende Massen von ganz niederen Flugwolken, welche während des Gewitters, durch die Abkühlung der niederen feuchten Luftschichten mittelst des fallenden Regens oder Hagels, entstehen. Die Hagelwetter erzeugen auch diese Wolken am häufigsten, und nicht mit Unrecht befürchtet man in Folge solcher unter dem Gewitter schwebenden weiſsen Wolken, am ersten den kommenden Hagel. Daſs es aus Gewittern, über welche man bei einer am Beobachtungsort über den Gefrierpuncte stehenden Temperatur hinweggesehen, und es unten in den Thälern und Ebenen gehagelt habe, wird nirgends von genauen Beobachtern angeführt. Wäre dieses der Fall, so würde die gegebene Ansicht von der Hagelbildung unrichtig seyn. Es wird dieses aber eben so wenig Statt finden, als es in den Gränzen der ewigen Schneeregion selbst, z. B auf dem Montblanc hageln kann. Jedoch mögen die rationellen Meteorologen bei ihren künftigen Beobachtungen auf diese Umstände Rücksicht nehmen. — Wenn endlich

3) die Frage entsteht, warum manche Hagelwetter nur einzelne Hagelkörner und andere Tausende von Centnern fallen lassen: so wird dieses erklärbar, wenn wir annehmen, daſs im erstern Falle nur einzelne obere Spitzen der Strichwolkendecke die hinlänglich kalte Region erreichen, während im letztern Fall ein förmliches Schneewetter der obern Schicht über einem Regenwetter der niedern Statt findet.

---

2. *Ueber Hagelwetter in Indien*,

von

A. Turnbull Christie, M. D.*)

In der letzten Nummer Ihres Journals wurde vom Professor *Olmsted* am Yale College eine neue Theorie der Hagelwetter vorgelegt**), welcher zufolge „das Gefrieren des in einer kalten und feuchten Luftmasse enthaltenen Wasserdampfes durch die jählinge Vermischung mit einem auſserordentlich kalten Wind in den obern Regionen der Atmosphäre" als die Ursache derselben bezeichnet wird.

Es ist leicht, übereinstimmend mit dieser Theorie, die Hagelwetter zu erklären, welche so häufig in einigen Gegenden der temperirten Zonen, wie z. B. in Süd-Frankreich, oder in den vereinigten Staaten von America, vorkommen, indem es in solchen Gegenden sehr leicht möglich ist, daſs sich ein, von Norden aus einer groſsen Höhe kommender, sehr kalter Wind mit einer warmen, und mit Feuchtigkeit überladenen Luftmasse mischen, und in dieser Weise ein sehr schnelles Gefrieren, sammt allen übrigen Erscheinungen, welche dergleichen Stürme im Allgemeinen begleiten, hervorbringen könne. Aber diese Erklärung kann (übereinstimmend mit Prof. *Olmsted's* eignem Zeugniſse) nicht auf die Hagelwetter in der heiſsen Zone passen, indem irgend zwei Luftströme innerhalb dieser Zone so wenig in der Temperatur von einander abweichen würden, daſs ihre jählinge Vermischung nicht wohl Gefrierung,

*) Aus dem *Edinb. new Philosoph. Journ. etc.* April 1831. S. 308 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

**) Vgl. dieses Jahrb. 1831. I. S. 154 ff.

sondern nur Wolken und Regen, Donner und Blitzen hervorbringen könnte; „und wir werden uns," sagt *Olmsted* weiter, „in dieser Gegend vergebens nach einem eisigen Luftstrom umsehen, es sey denn, dafs wir uns bis zu einer Höhe erheben, wo es weder warme, noch mit Wasserdünsten beladene Luft giebt, deren Gefrieren verursacht werden könnte." *Olmsted* nimmt daher an, dafs heftige Hagelstürme in der heifsen Zone unbekannt sind, ausgenommen vielleicht in der Nähe hoher, mit Schnee bedeckter Berge. Hier befindet er sich indefs im Irrthum, indem in verschiedenen Theilen der indischen Halbinsel, folglich in einer Entfernung von einigen hundert Meilen von allen hohen Gebirgen,*) Hagelwetter ganz und gar nicht ungewöhnlich sind.

In *Rees's Cyclopaedia* wird gesagt, dafs Hagelwetter in der heifsen Zone nie vorkommen; und in der *Edinburgh Encyclopaedia* wird unter dem Artikel *Physical Geography* erwähnt, dafs sie niemals vorkommen, ausgenommen in einer Höhe von nicht weniger als 15000 oder 20000 Fufs. Ich werde zeigen, dafs dem nicht also ist.

Im May 1823 fiel ein heftiges Hagelwetter bei Hydrabad vor, welches 17° nördlicher Breite und, wie ich glaube, nicht höher, als 1000 Fufs über der Meeresfläche gelegen ist. Die Hagelstücke waren von beträchtlicher Gröfse, und es wurden von den Dienern eines Soldatentrupps eine hinlängliche Menge davon ge-

*) Die höchsten Gebirge auf der indischen Halbinsel sind die Neelgherries, eine kleine, zwischen dem 10° und 11° N. B. gelegene Gruppe, deren Höhe etwas mehr als 8000 Fufs, also nur die Hälfte von der Höhe der Schneelinie in dieser Situation, beträgt.

sammelt, dafs der Wein mehrere Tage hindurch damit abgekühlt werden konnte.

Im May oder Juni 1825 ereignete sich zu Darwar, 16°28′ N. B. und 75°11′ W. L., ein Hagelwetter. Die Höhe von Darwar über der Meeresfläche ist 2400 Fufs; es befindet sich aber in der Nähe keine hohe Bergkette. Die Hagelkörner hatten einen weifsen porosen Kern und variirten in der Gröfse zwischen der einer Haselnufs und der eines Taubeneies. Ein ähnliches Wetter fand im Jahre 1826 an demselben Platze und in derselben Jahreszeit Statt.

Dieses sind die zwar nur einzigen Beispiele von Hagelwettern, welche ich während meines fünfjährigen Aufenthalts in Indien selbst beobachtet habe; anderweitige zahlreiche könnten aber auf das Zeugnisses Anderer beigebracht werden. Ich will nur einige wenige erwähnen. Der Obristlieutenant *Bowler* von der Madras-Armee hat mir erzählt, dafs er ungefähr in der Mitte des Jahres 1805 zu Trichinopoly Zeuge eines Hagelwetters gewesen sey, wobei die Hagelstücke fast die Gröfse einer Wallnufs hatten. — Er erwähnte ferner eines sehr heftigen Hagelwetters, welches sich im Goomsa-Thale, gegen 30 Meilen westlich von Gamjam und nur wenig Fufs über dem Meeresspiegel ereignete, als er sich daselbst, Ende April 1817, im Lager befand. Es begann gegen halb vier Uhr Nachmittags; das Wetter war vorher sehr schwül gewesen, es weheten heifse Winde, und die trägen Wolken schienen fafst die Spitzen des Zelten zu berühren. Als der Hagel herabfiel, wurde die Luft auf einmal so unangenehm kalt, als sie vorher drückend heifs gewesen war. Im Jahr 1822, und wie er glaubt im Monat

April, war derselbe Cavalier endlich noch Zeuge eines Hagelwetters bei Matalapatom, auf der Küste von Coromadel, eben so auch Andere zu verschiedenen Zeiten, und in verschiedenen Theilen Indiens.

In *Heyne's historischen und statistischen Abhandlungen über Indien* wird gesagt, daſs im Staate Mysore „Hagelmassen von ungeheurer Gröſse aus den Wolken, zu verschiedenen Perioden, gefallen seyen;“ ferner: daſs es aufgezeichnet und wohl beglaubigt sey, „daſs in der letztern Hälfte der Regierung des Sultans *Tippoo*, in der Nähe von Seringapatan ein solches Stück von der Gröſse eines Elephanten herabfiel.“ Man erwarte natürlich nicht, daſs wir dieſs buchstäblich glauben, wir müſsen der orientalischen Uebertreibung etwas zu Gute halten.

Es ist überflüſsig die Beispiele zu vervielfältigen, zumalen ich glaube, daſs es keinen Beamten giebt, der einige Jahre in Indien zugebracht hätte, welcher nicht über die Häufigkeit der Hagelwetter in den innern Gegenden Zeugniſs ablegen könnte. Professor *Olmsted's* Theorie muſs daher, in Uebereinstimmung mit seiner eigenen Darlegung derselben, aufgegeben werden; oder sie wird doch jedenfalls auf jene, in den temperirten Zonen vorkommende, Hagelwetter nicht passen.

---

3. *Meteorologische Beobachtungen, nach dem Aufrufe der Königl. Societät in Edinburgh, den 17. Juli 1831, von Stunde zu Stunde, auf der Cracauer Sternwarte angestellt,*

vom

Dr. Max. Weise.

17. Jul.	Barometerstand in Pariser Maafs auf 0° R. reducirt	Wärme nach Réaumur	Körner-sches Hygrometer	Wind	Beschaffenheit der Atmosphäre.
Mitternacht 0	27″ 3‴,930	+ 13°,3	+ 11°,0	W stark	trüb - Regen.
1	4 ,236	13 ,6	11 ,4	– –	–
2	4 ,153	13 ,2	10 ,8	– Sturm	–
3	4 ,249	13 ,2	11 ,0	– –	–
4	4 ,256	13 ,2	11 ,1	– stark	–
5	4 ,236	13 ,6	10 ,7	– –	–
6	4 ,229	13 ,7	10 ,5	– –	–
7	4 ,203	14 ,4	10 ,5	– –	–
8	4 ,199	15 ,3	9 ,5	– –	Wolken mit Sonnenschein.
9	4 ,173	16 ,6	10 ,9	– –	Wolken
10	4 ,170	17 ,6	11 ,8	SW –	trüb
11	4 ,030	18 ,0	10 ,0	W –	Wolken
12	4 ,054	18 ,0	11 ,0	NW –	– m. Sonnensch.
13	3 ,805	19 ,0	11 ,9	– –	– –
14	3 ,662	18 ,9	11 ,2	– mittelmäfs.	– um 1¾U. Regen
15	3 ,642	19 ,6	11 ,5	– schwach	Wolken - Regen
16	3 ,589	20 ,6	12 ,1	SW mitteln.	heiter m. Wolk.
17	3 ,609	21 ,2	12 ,9	– –	– –
18	3 ,613	21 ,4	12 ,8	– stark	– –
19	3 ,672	22 ,2	13 ,0	W schwach	– –
20	3 ,655	17 ,4	10 ,2	– –	– –
21	3 ,814	15 ,2	9 ,0	– –	– –
22	3 ,894	14 ,6	11 ,0	SW –	– –
23	3 ,801	14 ,2	10 ,4	W –	in dieser Stunde wurde die SW-Seite des Himmels ganz mit Wolk. bedeckt.
24	3 ,641	14 ,1	10 ,0	– –	trüb
Durchschnitt	27″ 3‴,941	+ 16°,484	+ 11°,048	W	trüb und heiter mit Wolken.

Das Hygrometer hängt neben dem äufsern Thermometer. In der Columne „Körner'sches Hygrometer" steht das, was dieses unmittelbar zeigte, indem das Goldblättchen angelaufen ist.

Stickstoffverbindungen.

1. *Ueber den weifsen und schwarzen Senfsamen, das Sulphosinapisin und das ätherische Senföl,*

zusammengestellt
nach einigen Abhandlungen von *Pelouze*, *Robiquet* und *Boutron-Charlard* und *Fauré*,*)
von
A d. D u f l o s.

In einem der vorhergehenden Hefte (S. 161 ff des vorigen Bandes) ist ein Auszug der neuesten Arbeit der Herren *Henry* und *Garot* über den Senfsamen gegeben worden, worin diese Chemiker die Entdeckung einer neuen, bis dahin noch nicht gehörig erkannten, organischen Verbindung mittheilten, welche sie bei der durch *Pelouze*'s Gegenschrift veranlafsten Wiederaufnahme ihrer Untersuchung jenes Samens gemacht hatten. Seit jener Zeit ist aber sowohl dieser Samen, als auch das darin entdeckte Sulphosinapisin, der Gegenstand abermaliger Untersuchungen von Seiten anderer Chemiker gewesen, und es sind aus diesen Arbeiten, welche *Robiquet*, *Boutron-Charlard* und *Fauré* zu Verfassern haben, mehrere wichtige und interessante Resultate hervorgegangen, wovon im Nachfolgenden eine gedrängte Zusammenstellung gegeben werden soll. Zuvor wollen wir jedoch eine Berichtigung der von *Henry* und *Garot* hypothetisch auf-

*) Vgl. *Journ. de Pharmac.* etc. Mai 1831.

gestellten Zusammensetzungsweise des Sulphosinapisins durch *Pelouze* mittheilen.

Erstere Chemiker hatten aus den Resultaten ihrer Analyse des Sulphosinapisins die Folgerung gezogen, daſs in diesem Stoffe Schwefel und Stickstoff in demselben Verhältnisse, wie im Schwefelcyan enthalten seyen, und jenes daher als eine Verbindung der Elemente des Schwefelcyans mit einer ternär zusammengesetzten, organischen, stickstofffreien Substanz, welche sich durch $H^3 C^2 + \dot{H}$ repräsentiren lasse, betrachtet werden könne. *Pelouze* erinnert dagegen, daſs im Schwefelcyan, nach *Liebig's* Analyse, 100 Schwefel mit 43 Stickstoff (in runden Zahlen) verbunden sind, während das Sulphosinapisin diese Elemente in dem Verhältnisse von 100 Schwefel auf 51,02 Stickstoff enthält, so daſs die Formel für das Schwefelcyan ($\bar{S}\,\bar{N}\,\bar{C}$) nur mit Hinweglassung einer bestimmten Menge Stickstoffs auf das Sulphosinapisin angewandt werden könne.

Pelouze rügt noch einen zweiten Irrthum, welchen *Henry* und *Garot* bei Berechnung des Kohlenstoffs aus der Kohlensäure begangen haben. 0,250 Sulphosinapisin lieferten den ebengenannten Chemikern 0,26414 L. Kohlensäure bei 0° und 0,760^{m} Barometerstand, wofür sie 50,504 Kohlenstoff berechnet haben, während man mit Zugrundelegung der aus den Versuchen von *Berzelius* und *Dulong* hervorgegangenen Resultaten 57,92 erhält. Dieſs macht wiederum eine Reduction des Sauerstoffgehaltes, welcher durch Completirung bestimmt worden war, von 27,104 auf 19,688 nothwendig, so daſs sich hieraus folgende abgeänderte Verhältnisse für die Zusammensetzung des Sulphosinapisins ergeben:

	Aequiv.		Gewichttheile
Kohlenstoff	1	„	57,920
Wasserstoff	1, 64	„	7,795
Stickstoff	0,073	„	4,940
Schwefel	0.063	„	9,657
Sauerstoff	0,250	„	19,688

Versuche von Robiquet und Boutron-Charlard.

Diese Chemiker, welche gemeinschaftlich arbeiteten, suchten zuerst Gewifsheit darüber erlangen, ob nicht der Senfsamen eine Analogie mit den bitteren Mandeln darbiete, d.h. ob nicht, wie sie es von diesen letzteren gezeigt hatten, die Gegenwart des Wassers eine unumgängliche Bedingung für die Entwickelung gewisser Grundstoffe aus diesem Samen sey. Sie behandelten also den Senfsamen ganz in derselben Weise, wie die bitteren Mandeln, indem sie ihn abwechselnd mit Aether und Alkohol und mit Alkohol allein extrahirten.

Resultate der Behandlung mit Aether.

Zu diesem Behufe wurde ein ähnlicher Apparat, wie bei den bitteren Mandeln angewandt. Der Aether wirkte auf das in dem Samen zurückgebliebene Oel mit einer Art zurückstofsender Kraft; er treibt so zu sagen dasselbe vor sich her, so dafs, was zuerst abfliefst, fast reines Oel ist, welches kaum nach Aether riecht. Die Ausziehung durch Aether wurde so lange fortgesetzt, bis die anfänglich schön citrongelb gefärbte Flüssigkeit farblos durchlief. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliefsen nach der Destillation im Wasserbad ein Oel von bedeutend scharfem Geschmacke, was um so mehr auffallend war, da die ersten Antheile des durch den Aether ausgetriebenen Oels einen sehr milden Geschmack besafsen. Dieses scharfe

Oel wurde so lange zu wiederholten Malen mit neuen Portionen Alkohols geschüttelt, als dieser noch einigen Geschmack annahm; als Rückstand blieb ein geschmackloses Oel zurück.

Die alkoholigen Flüssigkeiten, besonders die ersten, waren grünlich gelb gefärbt, rötheten stark Lackmus*) und besafsen einen stechenden scharfen, dem des des Merettigs ähnlichen Geschmack. Sie wurden vereinigt und einer gelinden Verdampfung in verschlossenen Gefäfsen unterworfen.

Der grünlich hellbraune, von den darin schwimmenden Oeltropfen auf eine schickliche Weise getrennte Rückstand, besafs einen hepatischen nicht stechenden Geruch, einen, dem der alkoholigen Auszüge ähnlichen Geschmack und im hohen Grade die Eigenschaft die Eisenoxydsalze zu röthen.

Eine kleine Portion dieser scharfen Tinctur wurde der freiwilligen Verdampfung überlassen; es schied sich eine weifse ölige Substanz ob, aber man bemerkte keine Krystalle.

Eine andere Portion wurde, nach vorgängiger Uebersättigung mit Kali in geringem Ueberschusse, der Destillation unterworfen. Der Destillat war neutral, geruchlos und ohne Wirkung auf die Eisenoxydlösungen, dahingegen zeigte der Rückstand die röthende Reaction in desto ausgezeichnetern Grade, je weiter die Verdampfung fortschritt. Der Rückstand mit Salpetersäure gesättigt und im Platintiegel heftig geglüht, lieferte bei der nachherigen Prüfung mit einem Barytsalz

*) Diese Reaction war, wie sich späterhin erwies, nur zufällig, und rührte von einem Säuregehalte des angewandten Aethers her.

eine bedeutende Menge schwefelsauren Baryt. Diese Ergebnisse erscheinen leicht erklärlich, wenn man von der Ansicht ausgeht, dafs jene Eigenschaft, die Eisenoxydlösung zu röthen, von gegenwärtiger Schwefelblausäure herrührt.

In derselben Voraussetzung und in der Meinung, dafs Ammoniak statt diese Säure zurückzuhalten wie Kali, vielmehr deren Verflüchtigung erleichtern und vielleicht auch zur Entwickelung des Senfgeruches beitragen dürfte, wurde der Versuch mit Anwendung von Ammoniak statt Kalis wiederholt; die Resultate waren dieselben, nur dafs das Destillat einen ammoniacalischen Geruch besafs.

Diese Resultate, welche zu dem Schlufse führten, dafs die Schwefelblausäure, wenn sie in dem behandelten Product gegenwärtig war, — sich in gebundenem Zustande darin befinden müfse, veranlafsten einen neuen Versuch. Eine Portion von der scharfen Tinctur wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das Destillat röthete die Eisenoxydlösung stark, besafs aber nicht den stechenden Geruch der Schwefelblausäure. In Betreff dieses letztern Umstandes äufsern sich die Herrn *Robiquet* und *Boutron* dahin, dafs derselbe wohl daher rühren könne, dafs das Destillat zu sehr verdünnt war, indem man nach den Versuchen von *Henry*, *Garot* und *Pelouze* wohl kaum an der Gegenwart der Schwefelblausäure zweifeln könne; doch heben sie zugleich hervor, dafs in den Versuchen von *Pelouze*, wo die Senfabkochung zuerst mit essigsaurem Blei gefällt, dann zur Entfernung des überschüssigen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt und endlich mit Zusatz von etwas

Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde, sich dieser Chemiker leicht in Beurtheilung des Geruches des Destillats irren konnte, indem dieses nothwendigerweise Essigsäure enthalten mufste.

Um zu erforschen, ob sich die Schwefelblausäure in der scharfen Tinctur an eine anorganischen Base gebunden befinde, wurde ein Theil derselben zur Trockne verdampft und dann calcinirt; es blieb kein bestimmbarer Rückstand zurück, und es war also augenscheinlich, dafs, wenn die scharfe Tinctur Schwefelblausäure enthielt, diese darin mit irgend einem organischen Stoffe verbunden seyn müsse.

Noch zweifelhafter erschien die Praeëxistenz der Schwefelblausäure in dem Senfsamen aus den Resultaten eines zweiten Versuches, den die Verfasser, in der Absicht, jenen scharfen, nicht flüchtigen Grundstoff in reinerem Zustand abzuscheiden, in etwas abgeänderter Weise unternahmen.

Die hierbei erhaltenen ätherischen Auszüge lieferten durch Verdampfung ein Product von kaustischem scharfen Geschmacke, welches mit Wasser eine milchige Auflösung lieferte und der Destillation unterworfen, nach einigen Minuten Aufwallens, weder im Rückstande, noch im Destillate durch Eisenoxydlösung geröthet wurde.

Als bei Wiederholung dieser Operation das Aufwallen eine halbe Stunde hindurch unterhalten und die Prüfung dann vorgenommen wurde, waren die Resultate fast dieselben, doch zeigte sich in beiden Producten eine geringe Röthung.

Die Verfasser sind geneigt diese Verschiedenheit

zwischen den Producten der erstern und den der zweiten ätherischen Extraction auf Rechnung eines Säuregehalts des im erstern Versuch angewandten Aethers zu bringen, zumal sich auch in dem zweiten Versuche, wo vollkommen neutraler Aether angewandt wurde, die Producte vollkommen neutral verhielten.

Resultate der Behandlung mit Alkohol nach vorgängiger Ausziehung mit Aether.

Das durch Aether erschöpfte Senfpulver wurde ferner mit Alkohol behandelt, und hierdurch eine neue Reihe von Tincturen erhalten, wovon die ersteren rothbraun gefärbt waren. Diese Tincturen lieferten durch Destillation ein reines geistiges Destillat und einen braunrothen etwas zähen Rückstand, welcher einen deutlichen Geruch nach Bierhefen zeigte. In eine Schale gegossen erstarrte dieser Rückstand, nach einigen Stunden Abkühlung, zu einer, aus kleinen glimmerartigen Blättchen bestehenden, krystallinischen Masse, welche durch Auspressen zwischen linnenen Tüchern auf einen sehr geringen Umfang zurückgeführt wurde, und alsdann matt weiſs erschien. Diese Substanz löste sich leicht in siedendem Alkohol wieder auf und schied sich, in dem Maſs als die Flüssigkeit erkaltete, in weiſsen, warzenförmig gruppirten Nadeln aus, deren Menge sich so vermehrte, daſs das Ganze zu einer einzigen Masse erstarrte.

Die auf einem Filter gesammelten und mit ein wenig Alkohol gewaschenen Krystalle, besaſsen alle Haupteigenschaften des Sulphosinapisins, und unter diesen auch die Fähigkeit die Eisenoxydlösung zu röthen.

Resultate der unmittelbaren Behandlung mit Alkohol.

Die Behandlung des ausgepreſsten Senfsamens mit starkem und kochendem Alkohol lieferte eine grünlich gelbe Tinctur, welche sich beim Erkalten etwas trübte und kaum auf die Eisenoxydlösung reagirte. Nach einigen Stunden lagerten sich an den Wänden des Gefäſses eine Menge kleiner gestrahlter Warzen ab, von gelblich weiſser Farbe. Nach Verlauf eines Tages wurden sie geschieden und Behufs der Entfernnng der fettigen Substanz, wovon sie durchdrungen waren, mit etwas Aether gewaschen.

Das durch Alkohol erschöpfte Senfpulver hatte seinen reitzenden Geschmack gänzlich verloren, welcher sich, merkwürdig genug, weder in der alkoholischen Lösung noch in den daraus erhaltenen Krystallen wieder vorfand.

Diese letzteren lösten sich nur durch anhaltendes Kochen wieder in Alkohol, auf und erforderten davon weit mehr, als die, welche in Folge der ätherischen Behandlung erhalten worden waren. Von dem Sinapisin der Herren *Henry* uud *Garot* unterschieden sich diese Krystalle in folgenden Beziehungen.

Einmal in Wasser aufgelöst konnten sie durch Erkältung nicht wieder in Krystalle gebracht werden; die Wände des Gefäſses, worin die Lösung der freiwilligen Verdampfung überlassen wurde, erschienen nach Beendigung derselben wie mit einem firniſsartigen Ueberzuge bedeckt, welcher sich schuppenförmig ablöste.

Sie färbten die Eisenoxydlösung nicht. Durch Behandlung mit kaustischem Kali wurde der stechende eigenthümliche Senfgeruch nicht entwickelt.

Im Uebrigen stimmten sie mit jenem Sinapisin überein, und erzeugten durch Zerlegung im Feuer Schwefelwasserstoffgas, und Schwefelsäure durch Behandlung mit Salpetersäure. Für ihre Zusammensetzung geben die Verfasser folgende Verhältnisse an:

Kohlenstoff	54,000
Wasserstoff	10,6512
Stickstoff	2,8392
Schwefel	9,3670
Sauerstoff	23,1426

Diesen Stoff halten *Robiquet* und *Boutron* für das reine Sinapisin, und folgern daher, daſs die Eigenschaft, die Eisenoxydlösung zu röthen, nicht zu dessen eigenthümlichen Charakteren gehöre. Sie sind geneigt zu glauben, daſs diese Erscheinung in der Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelblausäure ihren Grund habe, für deren Entstehungsweise sie keine bestimmte Erklärung zu geben vermögen, indem sie sich wenigstens widersprechend darüber ausdrücken, ob diese Schwefelblausäure, deren eigenthümlicher, stechender Geruch in keinem Falle bemerkt werden konnte, in Folge einer Veränderung, welche das Sinapisin selbst erlitten habe, entstehe oder nicht.

Den fixen scharfen Grundstoff, dessen noch kein früherer Bearbeiter des Senfsamens Erwähnung gethan hat, halten die Verfasser für den Sitz des wirksamen Princips des Senfsamens. Nach den Resultaten zu urtheilen, welche sich aus der alkoholischen Behandlung ergeben haben, scheint derselbe in dem Senfsamen nicht zu praeexistiren, sondern vielleicht aus der Verbindung des Sinapisins mit irgend einem andern Producte hervorzugehen, indem, wenn einmal

das Sinapisin entzogen worden ist, das scharfe Princip nicht wieder hervorgerufen werden kann.

Schlüfslich heben *Robiquet* und *Boutron* noch hervor, dafs der gepülverte weifse Senfsamen weder bei Verdünnung, noch bei Destillation mit Wasser einen stechenden Geruch entwickele, und dafs er kein ätherisches Oel enthalte, noch sonst etwas, was fähig scheine, ein solches erzeugen zu können; welche Umstände diesen Samen wesentlich vom schwarzen Senf unterscheiden. Diese Chemiker haben sich nämlich durch einige vorläufige Versuche überzeugt, dafs letzterer Same zwar nur wenig Sinapisin enthalte, dagegen aber die Fähigkeit besitze, unter dem Einflusse des Wassers ein flüchtiges scharfes Oel zu erzeugen, welches den durchdringenden Geruch verursacht, der sich wie bekannt beim Einrühren des schwarzen Senfsamens in Wasser entwickelt. Die übrigen Erfahrungen der Herrn *Robiquet* und *Boutron* über den schwarzen Senf und dessen ätherisches Oel stimmen im Allgemeinen mit nachfolgenden, gleichzeitig von *Fauré* gemachten, Beobachtungen überein.

Versuche über den schwarzen Senf.

Bei Gelegenheit einer, Behufs der Erforschung der besten Darstellungsart des ätherischen Senföls unternommenen, Untersuchung über den schwarzen Senfsamen machte Herr *Fauré* mehrere interessante Beobachtungen, welche ihn zur Ausführung einiger Versuche veranlafsten, deren Resultate im Folgenden mit den Erfahrungen von *Robiquet* und *Boutron* zusammengestellt sind.

Wirkung des Wassers.

Wohl ausgetrocknetes Pulver vom schwarzen

Senf liefert durch einfache mechanische Auspressung ein mildes geruchloses Oel; bei Anwendung feuchten Pulvers besitzt das Oel den eigenthümlichen stechenden und scharfen Geruch des Senfs.

Dieser stechende Geruch entwickelt sich sogleich, wenn das Senfpulver in Wasser eingerührt wird, und zwar um so mehr, je schneller man dabei die Temperatur des Gemengs erhöht.

Nach 24stündiger kalter Maceration besitzt die filtrirte Flüssigkeit eine gelbe Farbe, lebhaften Senfgeruch und sehr stechenden Geschmack; sie röthet Lackmus und scheidet beim Aufkochen viel Eiweifsstoff ab. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert durch Verdampfung einen gelbgefärbten, Lackmus röthenden, in Aether unlöslichen und in Alkohol nur zum Theil löslichen Extractivstoff.

Gepülverter und mit ungefähr zwölf Theilen Wasser vermischter Senfsamen liefert durch Destillation aus einer Blase ein durchdringend scharfes, kaustisches Oel, wovon die ersten Antheile durchsichtig sind und zu Boden fallen; das Destillat wird dann milchig und die Oeltropfen erscheinen trüb, bis endlich, wenn das Destillat wieder klar wird, die Operation beendigt ist. Diese verschiedenen Destillate wirkten zu keiner Zeit auf Lackmus- oder Curcumapapier, nach *Robiquet* und *Boutron* auch nicht auf Eisenoxydlösung; essigsaures Blei erzeugte darin einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Durch blose Erwärmung, ohne Mitanwendung von Wasser, liefert das Senfpulver kein ätherisches Oel, und verliert dabei auch nur dann die Fähigkeit bei nachheriger Behandlung mit Wasser ein solches Oel zu lie-

fern, wenn die Erhitzung zu weit, z. B. schon bis zur gelinden Röstung, fortgesetzt worden ist. Beim Kochen von ganzen Senfkörnern in Wasser wurde weder ein Geruch nach ätherischem Senföl entwickelt, noch das silberne Gefäfs, worin das Kochen Statt fand, geschwärzt.

Das ätherische Oel des schwarzen Senfes besitzt eine strohgelbe Farbe, einen lebhaften, sehr durchdringen Geruch, und soll nach *Robiquet* und *Boutron* vom Kilogramme ½ Quentchen betragen. Es wird durch Zutritt der Luft oder von reinem Sauerstoffgase nicht verändert, und zeigt zu keiner Zeit, weder saure, noch alkalische Reaction.

Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt liefert es ein milchiges Gemisch, woraus sich das Oel nur langsam wieder absondert; mit aufgelöstem kaustischen Kali findet das Gegentheil von letzterem Statt, doch erleidet in beiden Operationen der Geruch keine Veränderung.

Concentrirte Salpetersäure zerstört das Oel schnell unter lebhafter Entwickelung von Salpetergas. Der Rückstand enthält viel Schwefelsäure.

Werden ätherisches Senföl, Wasser und Quecksilber zusammengeschüttelt, so erleidet letzteres sogleich eine Schwärzung. Das Oel hatte aber dennoch, nach einer mehrtägigen Berührung mit dem Metall und der darauf vorgenommenen Destillation, seinen durchdringenden Geruch beibehalten, und der Rückstand lieferte durch Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls wieder Schwefelsäure (*R.* u. *B.*). *Fauré* empfiehlt, in einer besondern Note, das ätherische Senföl, als augenblicklich und constant wirkendes äufserliches

Ableitungsmittel (*moyen revulsif*), zur medicinischen Anwendung.

Der von der Destillation des Oeles zurückgebliebene Rückstand lieferte nach dem Durchseihen eine Lackmus röthende Flüssigkeit und, durch Verdampfung bei gelinder Wärme, ein dunkelgelbes, zähes Extract von bitterem Geschmacke, wovon Alkohol beim Kochen ungefähr $\frac{1}{3}$ aufnahm. Diese Auflösung wurde zur Honigconsistenz abgedampft und hierauf mit wenig Wasser verdünnt; es schied sich dabei eine sehr fein zertheilte, gelblich weifse Substanz ab, welche, nach sorgfältigem Auspressen zwischen linnenen Tüchern und Wiederauflösen in Alkohol, durch langsames Verdampfen in kleinen, an den Wänden der Schale haftenden, warzenförmigen Krystallgruppen wieder herauskrystallisirte. Diese Substanz wurde durch Salpetersäure stark geröthet und durch kaustische Alkalien merklich gelb gefärbt; in der Wärme wurde sie flüssig und bot übrigens alle Eigenschaften des von *Henry* und *Garot* beschriebenen Sinapisins dar.

Wirkung des Aethers.

Senfpulver verlor durch wiederholte Extraction mit Aether weder seine Bitterkeit, noch seinen stechenden Geruch, noch auch die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Wassers ätherisches Oel zu erzeugen. Die vereinigten grünlichgelb gefärbten ätherischen Auszüge wurden bei gelinder Wärme bis auf den achten Theil abdestillirt; das Destillat war farb-, geruch- und geschmacklos. Der Rückstand hinterliefs, nach weiterm Verdampfen im Wasserbad, ein dickliches, grünlich gefärbtes fettes Oel, welchem Alkohol Farbe und Geschmack entzog, so dafs es nachher von

dem durch Auspressen erhaltenen milden fixen Oele nicht unterschieden war. Der Alkohol liefs beim Verdampfen eine fette, wenig scharfe, geruchlose, in der Wärme zerfliefsende grüne Substanz zurück.

Das durch Aether erschöpfte Senfpulver wurde zu wiederholten Malen mit siedendem Alkohol behandelt; die filtrirten geistigen Flüssigkeiten waren mehr gefärbt als die ätherischen und ohne Wirkung auf Lackmus. Sie wurden bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, und lieferten alsdann ein farb-, geruch- und geschmackloses Destillat, und einen Rückstand, welcher um desto stärker Lackmus röthete, je mehr er sich der Honigconsistenz näherte. Er besafs das Ansehen von Enzianextract, aber nicht so viel Bitterkeit. Durch Verdünnung mit Wasser wurde Sinapisin ausgeschieden, uud zwar in reichlicherer Menge als aus dem Rückstande von der Destillation des ätherischen Oels.

Wirkung des Alkohols.

Die geistigen Auszüge des schwarzen Senfes liefern weder im Destillate, noch im Rückstande Spuren von ätherischem Oele. Sie verhielten sich ähnlich den, im vorhergehenden §. erwähnten, mittelst desselben Menstruums erhaltenen Lösungen. Das durch Alkohol erschöpfte Senfpulver vermag nicht ferner durch Destillation mit Wasser ätherisches Oel oder irgend einen hervorstechenden Geruch zu entwickeln.

Wirkung der Säuren.

Vier und zwanzigstündige Maceration des Senfpulvers mit Schwefelsäure haltigem Wasser lieferte eine röthliche Flüssigkeit ohne hervorstechenden Geruch und Geschmack. Als diese Flüssigkeit in einem Gefäfse von Silber bis zum Kochen erhitzt wurde,

fand keine Abscheidung von Eiweifsstoff Statt und die Wände des Gefäfses wurden geschwärzt. Durch Sättigung dieser sauren Flüssigkeit mit Kalkmilch in geringem Ueberschufs entstand ein gelbliches Praecipitat; die überstehende Flüssigkeit war ebenfalls gelb gefärbt, aber fast ohne Geruch und Geschmack. Der Niederschlag wurde mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann getrocknet, gepulvert und zu wiederholten Malen mit Alkohol behandelt. Der Alkohol erschien jedesmal *himmelblau* gefärbt, ohne dabei einen fremdartigen Geschmack angenommen zu haben.

Die vereinigten und einer gelinden Verdampfung überlassenen blauen Flüssigkeiten erlangten mit zunehmender Concentration saure Reaction und die Intensität der Farbe nahm zu; gegen Ende der Verdampfung schied sich eine grüne Substanz ab, das wenige rückständige Fluidum entfärbte sich, und man konnte nach vollendeter Verdampfung deutliche Spuren von Sinapisin im Rückstand entdecken.

Das mit der Säure behandelte Senfpulver erschien etwas röthlich; es wurde so lange gewaschen, bis es das Lackmuspapier nicht ferner röthete, und dann getrocknet. Es besafs weder Geruch noch Geschmack, lieferte durch Kochen mit Wasser kein flüchtiges Oel und schwärzte das Silber nicht. *Robiquet* und *Boutron-Charlard*, welche diese Wirkungsweise der verdünnten Schwefelsäure ebenfalls beobachteten, erkennen darin einen bestätigenden Beweis von der Nichtpräexistenz des aetherischen Oels im Senf, indem, wie sich aus dem von ihnen beobachteten, weiter oben erwähnten, indifferenten Verhalten der verdünnten Schwefelsäure auf das ätherische Senföl ergiebt, diese Reaction

nicht von einer Zerstörung des Oeles durch die Säure herrühren könne, sondern vielmehr von einem, durch letzteres Mittel herbeigeführten, Hindernisse seiner Erzeugung veranlafst werden müfse. Diesem entsprechend ist auch die Beobachtung von *Fauré*, dafs man durch Zusatz von einer Mineralsäure zu einem Gemisch aus Senfpulver und Wasser der Erzeugung des reitzenden Grundstoffes wohl Einhalt thun, aber nicht den bereits erzeugten zerstören könne. Essigsäure soll den ersteren Chemikern zufolge keine ähnliche Wirkung zur Folge haben, dagegen äufsert *Fauré*, dafs die vegetabilischen Säuren bei hinlänglicher Concentration denselben Erfolg nach sich zögen.

Wirkung der kaustischen Alkalien.

Der Einflufs, welchen kaustischen Alkalien auf das in Wasser zertheilte Senfmehl ausüben, ist, in Beziehung auf die Erzeugung des ätherischen Oeles, derselbe wie der der Säuren. Die alkalischen Extractionsflüssigkeiten sind dunkelgelb gefärbt, sehr bitter, geruchlos und schwärzen schnell das Silber. Durch Sättigung mit einer Säure wurde eine leichte flockige Substanz abgeschieden, welche auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und mit siedend heifsem Alkohol behandelt wurde. Die Flüssigkeit war blau gefärbt und lieferte bei gelinder Abdampfung Sinapisin haltige grüne Materie.

Einfach-kohlensaure Alkalien wirkten weniger ausgezeichnet. Neutralsalze hinderten, mit Ausnahme einiger Metallsalze (von Quecksilber, Kupfer), die Erzeugung des flüchtigen Oeles nicht.

Heben wir nun aus den hier beschriebenen Beo-

bachtungen das Wichtigste hervor, so ergeben sich daraus folgende Hauptresultate:

1. Es findet in der Zusammensetzung des weiſsen und schwarzen Senfs ein wesentlicher Unterschied Statt.

2. Der weiſse Senfsamen liefert (früheren Angaben von *John* entgegen) unter keinen Umständen ätherisches Oel, das wirksame Princip desselben scheint vielmehr ein nicht flüchtiger, scharfer Grundstoff zu seyn, welcher daraus durch Aether und Wasser, aber *nicht durch Alkohol* entwickelt werden kann.

3. Dieser scharfe Grundstoff praeëxistirt nicht im weiſsen Senf.

4. Das wirksame Princip des schwarzen Senfs ist ein flüchtiges, scharfes Oel, welches nicht darin praeexistirt, sondern nur unter dem Einfluſse des Wassers sich daraus entwickeln kann.

5. Alkohol, verdünnte Mineralsäuren, vegetabilische Säuren von hinlänglicher Concentration, kaustische und kohlensaure Alkalien entziehen dem schwarzen Senfe die Eigenschaft unter dem Einfluſse des Wassers flüchtiges Oel zu erzeugen.

6. Der Zusatz von dergleichen Stoffen zum Senf in gewissen medicinischen Anwendungen desselben, z. B. zu Sinapismen, Fuſsbädern, ist daher mehr schädlich als nützlich.

7. Sowohl der aus dem weiſsen Senf erhaltene, nicht flüchtige scharfe Grundstoff, als auch das aetherische Oel des schwarzen Senfs, enthalten Schwefel in ihrer Mischung.

8. Das aetherische Senföl erleidet keine solche Veränderung, wie das aetherische Bittermandelöl.

9. Der weifse Senf liefert mehr Sinapisin, als der schwarze.

10. Das Sinapisin scheint ein, dem Amygdalin analoger, praeëxistirender Bestandtheil des Senfes zu seyn. Es kann daraus durch Alkohol und Wasser, aber nicht durch Aether ausgezogen werden.

11. Das Sinapisin enthält Schwefel und Stickstoff in seiner Zusammensetzung; die nähere Kenntnifs dieser letztern, so wie seines übrigen chemischen Verhaltens, erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen.

---

2. *Ueber die salpeterichte Säure und einige Verbindungen derselben,*

von

Prof. *E. Mitscherlich* in Berlin.*)

Läfst man Sauerstoffgas**) aus einem Gasbehälter und Stickstoffoxyd aus einem andern, in einem solchen Verhältnisse, dafs auf 4 Mafs Stickstoffoxyd 1 Mafs Sauerstoff kommt, in ein langes und enges Rohr hineintreten, dessen anderes Ende in eine kleine Flasche hineingeht: so erhält man, wenn man das Rohr und die Flasche vermittelst Chlorcalcium und Schnee bis — 20° erkaltet, eine Flüssigkeit, welche so flüch-

*) Auszüge aus dessen *Lehrbuch der Chemie* (Berlin b. *Mittler*), welche darauf aufmerksam machen mögen, dafs dieses treffliche Werk nicht blos fafsliche Darstellung des Bekannten, sondern zugleich eine Fülle von Resultaten eigener Versuche und eigenthümlicher, wohlbegründeter Ansichten enthält, deren Studium auch dem mit der Wissenschaft Vertraueten mannigfache Belehrung gewähren wird, worauf schon bei Anzeige des ersten Heftes hinzuweisen, nicht versäumt worden ist. *D. H.*

**) A. a. O. S. 342—346.

tig ist, dafs man sie nur in einem zugeblasenen Gefäfs aufbewahren kann; bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie grün gefärbt, bei — 20° farblos. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird diese Flüssigkeit, welche salpetrichte Säure ist, augenblicklich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt; drei Theile derselben zerlegen sich so, wie ich gleich unten anführen werde, dafs 2 Theile Stickstoffoxyd bilden, indem sie Sauerstoff an den dritten, welcher in Salpetersäure umgeändert wird, abgeben. Aus diesem Grunde kann man weder die salpetrichte Säure, obgleich sie viele krystallisirte Verbindungen liefert, aus diesen unzersetzt ausscheiden, noch die salpetrichte Säure direct mit Basen zu Salzen verbinden.

Die salpetrichtsauren Salze erhält man, wenn man salpetersaures Natron in einem hessischen Tiegel so lange durch Glühen zersetzt, wobei reines Sauerstoffgas entweicht, bis eine kleine Quantität der schmelzenden Masse, in Wasser aufgelöst, eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr weifs, sondern etwas bräunlich fällt. Der weifse Niederschlag ist salpetrichtsaures Silberoxyd; die bräunliche Färbung rührt von etwas Silberoxyd her, welches niedergeschlagen wird, wenn durch Zerstörung des salpetrichtsauren Salzes freies Natron entstanden ist. Man löst die geschmolzene Masse, welche aus salpetersaurem Natron, salpeterichtsaurem Natron und etwas Natron besteht, in Wasser auf, und fällt damit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; salpetrichtsaures Silberoxyd, welches nur in 120 Theilen kalten Wassers löslich ist, und etwas Silberoxyd fällt nieder. Der abfiltrirte Niederschlag wird in kochendem Wasser

aufgelöst, das unauflösliche Silberoxyd abfiltrirt, und aus der Auflösung krystallisirt das salpetrichtsaure Silberoxyd heraus. Reibt man dieses mit einer Auflösung von Chlormetallen, z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorblei, zusammen, so bildet sich Chlorsilber, der Sauerstoff des Silberoxyds tritt an die Metalle, und die salpetrichte Säure verbindet sich mit den Oxyden derselben. Das salpetrichtsaure Natron, die salpetrichtsaure Baryterde und die salpetrichtsaure Strontianerde kann man leicht in schönen Krystallen erhalten, welche an der Luft sich nicht verändern. Das salpetrichtsaure Kali, das salpetrichtsaure Manganoxydul, die salpetrichtsaure Bittererde und die salpetrichtsaure Kalkerde sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefsen an der Luft. Das salpetrichtsaure Kali verbindet sich mit den meisten salpetrichtsauren Salzen zu Doppelsalzen. Das salpetrichtsaure Bleioxyd kann man auch erhalten, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei digerirt; die Salpetersäure giebt Sauerstoff an das Blei ab, und es entsteht ein salpetrichtsaures Bleioxyd mit Ueberschufs von Bleioxyd. Die salpetrichtsauren Salze der Erden und Alkalien verändern die die rothe Farbe der Pflanzen in eine blaue. Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essigsäure, hinzu, so wird die salpetrichte Säure ausgeschieden, welche, wie ich schon von der tropfbar-flüssigen angeführt habe, in Stickstoffoxyd, welches entweicht, und in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, sich zerlegt; die Kohlensäure zerlegt die salpetrichtsauren Salze nicht. —

Die salpetrichte Säure verhält sich, da sie nur eine schwache Säure ist, eben so wie das Wasser, gegen stärkere Säuren als eine schwache Basis; sie verbindet sich z. B. mit der Salpetersäure und der Schwefelsäure. Die Verbindung der salpetrichten Säure mit der Salpetersäure erhält man, wenn die Salpetersäure aus ihren Verbindungen entweder bei einer hohen Temperatur, bei der Rothglühhitze, ausgeschieden wird, oder wenn sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann. Die salpetrichte Salpetersäure bildet sich in dieser Weise, in grofser Menge, am Ende der Destillation der Salpetersäure, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, als nöthig ist, nur neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Die Retorte und Vorlage füllen sich in der zweiten Hälfte der Operation mit rothen Dämpfen, Sauerstoff entweicht, und die salpetrichte Salpetersäure wird von der schon übergegangenen Salpetersäure vollständig absorbirt. Die rothe Flüssigkeit, welche man so erhält, ist unter dem Namen der *rauchenden Salpetersäure* bekannt; sie besteht aus einer Auflösung der salpetrichen Salpetersäure im ersten Hydrate der Salpetersäure. Setzt man Wasser zu der salpetrichten Salpetersäure hinzu, so wird sie zerlegt, Stickstoffoxyd entwickelt sich, und Salpetersäure verbindet sich mit dem Wasser; bei dieser Zersetzung zeigt sie einen Farbenwechsel, ihre Farbe geht aus dem Rothen in's Gelbe, Grüne und Blaue über, je nachdem man mehr Wasser zusetzt, und zuletzt wird sie ganz farblos. Die Zerlegung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd durch das Wasser findet nur durch die Ver-

wandtschaft desselben zur Salpetersäure Statt; in der rauchenden Salpetersäure, in welcher das Wasser im Hydrate schon chemisch gebunden ist, kann es nicht mehr auf die darin aufgelöste salpetrichte Salpetersäure wirken. Wenn man in einer Retorte, deren Hals luftdicht verbunden ist, mit einem langen Rohre, dessen Spitze in eine Flasche geht, rauchende Salpetersäure sehr vorsichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene, Flüssigkeiten, welche, wenn man sie mit einander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegen einander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetrichte Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt; die schwerere eine concentrirte Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure, welches davon nicht mehr als ungefähr die Hälfte, dem Gewichte nach, aufzulösen im Stande ist. Man erhält die salpetrichte Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches man vorher durch Erhitzen von allem mechanisch eingeschlossen Wasser vollständig befreit hat, in einer Retorte bei einer erhöhten Temperatur zerlegt, und die sich entwickelnde salpetrichte Salpetersäure in derselben Weise, welche ich so eben angeführt habe, erkaltet.

Die salpetrichte Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht, und kocht bei 28°; ihr Gas zeichnet sich durch eine intensive rothe Farbe aus.

Die salpetrichte Säure vereinigt sich in ganz ähnlicher Weise, wie mit der Salpetersäure, auch mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung, welches hinreichend beweist, dafs die salpetrichte Salpetersäure eine Verbindung zweier Säuren sey, und nicht etwa, wie es in einigen Lehrbüchern angenommen wird, eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs bildet, welche man salpetrichte Säure genannt hat; für die Benennung Säure hat man um so weniger einen Grund, da man durchaus keine Verbindung mit dieser Substanz kennt.

Die salpetrichte Salpetersäure hat man über glühende Kupferspäne geleitet;*) der Sauerstoff bleibt beim Kupfer und wird durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt; der Stickstoff entwickelt sich als Gas und wird aufgefangen. Die Salpetersäure ist nach diesem Versuche mit der salpetrichten Säure so verbunden, dafs der Stickstoffgehalt in beiden gleich ist, und der Sauerstoff sich wie 5:3 verhält.

Glüht man salpetrichtsaures Silberoxyd, so erhält man metallisches Silber und keine Spur von Wasser; den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds kennt man durch andere Versuche. Aus dem Verluste beim Glühen kann man also die salpetrichte Säure berechnen, welche mit dem Silberoxyde verbunden war. Setzt man zu einer gewogenen Quantität salpetrichsauren Silberoxydes, welches man in Wasser aufgelöst hat, Schwefelsäure bis zur vollständigen Zerlegung der Verbindung hinzu, so entweicht Stickstoffoxyd, und in der Flüssigkeit ist alsdann Schwefelsäure, Silberoxyd und Salpetersäure enthalten; setzt man zu dieser eine Auf-

*) A. a. O. S. 352—353.

lösung von Baryterde, so verbinden sich die Säuren damit, schwefelsaure Baryterde und Silberoxyd sondern sich als unlöslich aus und werden durch Filtration getrennt. Durch die Auflösung leitet man kohlensaures Gas, um die überschüssig hinzugesetzte Baryterde als kohlensaure Baryterde, welche fast ganz unlöslich ist, daraus abzuscheiden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, in wenig Wasser aufgelöst und filtrirt, um die letzte Menge kohlensaurer Baryterde abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird alsdann wieder abgedampft, und aus der salpetersauren Baryterde, die man so erhält, und deren Zusammensetzung man durch andere Versuche kennt, wird das Gewicht der Salpetersäure bestimmt, welche dadurch entstand, dafs ein Theil der salpetrichten Säure ihren Sauerstoff an den andern abgab und als Stickstoffoxyd entwich. Zieht man das Gewicht der so erhaltenen Salpetersäure von dem Gewichte der in der angewandten Quantität des Silbersalzes enthaltenen salpetrichten Säure ab, so erhält man das Gewicht des entwickelten Stickstoffoxydes. Aus diesem Versuche findet man, dafs der Stickstoff der erhaltenen Salpetersäure zu dem des Stickstoffoxyds sich wie 1 : 2 verhält. Ein Mafs Stickstoff ist in der Salpetersäure mit $2\frac{1}{2}$ Mafs Sauerstoff, und 2 Mafs Stickstoff sind im Stickstoffoxyde mit 2 Mafs Sauerstoff verbunden. Folglich sind in der salpetrichten Säure 3 Mafs Stickstoff mit $4\frac{1}{2}$ Mafs, oder 1 Mafs mit $1\frac{1}{2}$ Mafs Sauerstoff vereinigt; dem Gewichte nach also in 100 Th. salpetrichter Säure 62,86 Sauerstoff und 37,14 Stickstoff enthalten. Aus dem angeführten Versuche findet man gleichfalls, da man den Sauerstoff des Silberoxydes kennt, dafs der Sauerstoff der Basis zum

Sauerstoff der Säure in den neutralen salpetrichtsauren Salzen sich wie 1:3 verhält; die Sättigungscapacität der salpetrichten Säure beträgt also $(\frac{62,86}{3})$ 20,953.

Die Darstellung der englischen oder der gewöhnlichen Schwefelsäure*) beruht darauf, daſs, wenn schwefelichte Säure, welche man durch Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft erzeugt, mit Stickstoffoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, Stickstoffoxyd sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet und salpetrichte Säure bildet, welche den erhaltenen Sauerstoff an die schwefelichte Säure abgiebt, die dadurch in Schwefelsäure umgeändert wird. Im Kleinen kann man diesen Versuch in einem groſsen Glasgefäſs anstellen, in welches man aus einem Kolben schwefelichte Säure, die man, wie ich bald weitläufiger anführen werde, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech dargestellt, hineintreten läſst; sobald die schwefelichte Säure anfängt sich zu entwickeln, gieſst man Salpetersäure auf zerschnittenes Kupferblech, welches sich in einem andern Kolben befindet. Ohne daſs man Wärme anzuwenden nöthig hat, wirkt das Kupferblech auf die Salpetersäure und Stickstoffoxyd tritt in das groſse Glasgefäſs; rothe Dämpfe, salpetrichte Säure nämlich, werden dadurch, daſs es Sauerstoff aus der Luft, welche sich in dem Gefäſse befindet, aufnimmt, gebildet, und diese geben an die schwefelichte Säure den erhaltenen Sauerstoff ab, welche sich damit zu Schwefelsäure verbindet. Eine nothwendige Bedingung zur Schwefelsäurebildung ist zwar, daſs etwas Feuchtigkeit gegenwärtig sey, denn trockene schwefelichte Säure

*) A. a. O. S. 360 — 363.

wirkt nicht auf salpetrichte Säure; das Stickstoffoxyd enthält jedoch hinreichend Wasserdämpfe beigemengt, auch kann man auf den Boden des Glasgefäfses etwas Wasser giefsen. Leitet man die Operation so, dafs man in das Glasgefäfs einen grofsen Ueberschufs von atmosphärischer Luft und schwefelichter Säure hineintreten läfst und Luft durch ein Rohr hineinbläst, so bildet sich fortdauernd Schwefelsäure, welche niederfällt und von dem unten im Glasgefäfse befindlichen Wasser aufgenommen wird. Da die Umwandelung der schwefelichten Säure in Schwefelsäure darauf beruht, dafs das Stickstoffoxyd aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und dieses an die schwefelichte Säure abgiebt: so kann, indem dieser Procefs viele Male sich wiederholt, eine sehr kleine Menge Stickstoffoxyd dazu dienen, um aus einer grofsen Menge atmosphärischer Luft den Sauerstoff auf eine grofse Menge schwefelichter Säure zu übertragen; zuletzt bleibt Stickstoffoxyd bei der ihres Sauerstoffs beraubten Luft, welche aus dem Gefäfse herausgeschafft werden mufs, um neuer Luft Platz zu machen, beigemengt zurück und kann nicht weiter benutzt werden. Im Grofsen rechnet man, dafs bei dieser Bildung der Schwefelsäure auf 100 Th. Schwefel, oder auf 199,42 schwefelichter Säure, ungefähr 2,96 Stickstoffoxyd nothwendig sind; da diese nur 1,58 Sauerstoff enthalten, so sieht man daraus, dafs das Stickstoffoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt zur Bildung der Schwefelsäure nichts hat beitragen können.

Leitet man die Operation in dem Glasgefäfse dagegen so, dafs eine grofse Menge Stickstoffoxyd mit schwefelichter Säure und atmosphärischer Luft sich mischt, so bemerkt man, wie ein fester Körper sich

bildet, der theils an die Wände des Gefäſses sich ansetzt, theils in der Mitte desselbe in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich, erscheint und zu Boden fällt; dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetrichter Säure, welche ich schon früher erwähnt habe. Kommt dieser krystallisirte Körper mit Wasser in Berührung, so zersetzt er sich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, welche vom Wasser aufgelöst werden, und in Stickstoffoxyd, welches entweicht; findet bei der Darstellung der Schwefelsäure die Bildung dieses festen Körpers Statt, so muſs man, da bei seiner Zersetzung ein Drittel der salpetrichten Säure für den weitern Proceſs verloren geht, eine groſse Menge Stickstoff anwenden, wenn die Schwefelsäurebildung nicht bald aufhören soll. Wenn man vieles und reines Wasser auf den Boden der Flasche geschüttet hat, so verschluckt dieses die schwefelichte Säure, und die Schwefelsäurebildung wird dadurch gleichfalls verhindert.*)

Alle diese Erscheinungen, welche man so im Kleinen verfolgen kann, wiederholen sich bei der Darstellung der Schwefelsäure im Groſsen; durch eine genaue Berücksichtigung der Umstände, welche dabei stattfinden, ist man dahin gelangt, den Schwefel, welchen man anwendet, mit einem Aufwande von höchstens 8 pCt. Salpeter fast ohne Verlust in Schwefelsäure zu verwandeln.

---

*) Man vergleiche damit *Gaultier de Claubry's* Untersuchungen über diesen Gegenstand im nachfolgenden 11ten Hefte unseres Jahrbuchs. *D. H.*

Notizen.

Ueber Entdeckung des Vanadins in Schottland und über vanadinsaures Blei, eine neue Mineralspecies,

von

*J. F. W. Johnston.**)

Im Laufe des letzten Winters wurde meine Aufmerksamkeit auf ein Mineral aus Wanlockhead geleitet, welches ich vom Herrn *Rose*, Mineralienhändler zu South Bridge, als ein arsensaures Blei erhalten hatte, womit es, wenigstens mit einigen Abänderungen desselben, in der That grofse Aehnlichkeit hatte. Bei der Analyse erwies es sich jedoch abweichend, und ich muthmafste, dafs es eine beträchtliche Quantität Chromsäure enthalte, wiewohl es mir nicht gelang, reines Chromoxyd daraus zu erhalten. Indefs, nachdem wiederholte Versuche, reines Oxyd zu erhalten, fehlgeschlagen waren, und sich viele Eigenthümlichkeiten an demselben gezeigt hatten, welche das Chrom nicht darbietet, so gelangte ich zuletzt zu dem Schlusse: dafs es eine neue metallische Substanz enthalte. Ich war eben mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt, als mir der Brief von *Berzelius* in den *Annales de Chemie* etc. zu Händen kam, und mir zeigte, dafs mein neues Metall *Sefström's* Vanadium sey. Das Stück, welches ich von dem Minerale besafs, war sehr klein, und ich hatte von einem nur 7 Gr. wiegenden Theile desselben die Vanadiumverbindungen bereitet, welche ich bald nachher der Königl. Societät zu Edinburg vorlegte.

Ich habe das vanadinsaure Blei, oder das Mineral, welches dieses Metall mit Blei verbunden enthält, in zwei von einander sehr abweichenden Formen angetroffen.

1. Das gemeinere ähnelt äufserlich einigen arsensauren Bleiverbindungen sehr, in der Farbe steht es den molybdänsauren und phosphorsauren Verbindungen dieses Metalls nahe. Es ist undurchsichtig, variirt in der Farbe zwischen strohgelb und röthlichbraun, und erscheint im Allgemeinen matt, wiewohl ein schönes wachsgelbes Stück einen beträchtlichen Glanz zeigte. Auf der Bruchfläche zeigt es Harzglanz; mit dem Messer geritzt, giebt es einen weifsen Strich; es ist brüchig, und der Bruch muschelig. Das specifische Gewicht war in 2 Exemplaren 6,99 und 7,23.

Es kommt am häufigsten in kleinen Mammellen vor, von unbedeutender mikroskopischer Gröfse bis zu der eines grofsen

*) Aus dem *Edinb. Journ. of Sc.* 1831. Jul. S. 186 ff im Auszuge übersetzt von *Ad. Duflos.*

Stecknadelkopfes, auf der Oberfläche des Galmeis eingesprengt. Zuweilen bildet es einen dünnen Ueberzug über den Galmei. In den schöneren Exemplaren sind die einzelnen Individuen gröſser und stellen Gruppen von sechsseitigen Prismen dar, welche zuweilen dendritenartig gelagert sind, noch häufiger aber runde, erbsenförmige Massen bilden, worin die krystallinischen Formen mehr oder weniger deutlich erkennbar, und welche nur durch gröſsere Entwickelung von den kleinen Mammellen sich zu unterscheiden scheinen. Einzelne und vollkommene Krystalle sind selten.

In einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt, decrepitirt es, und nimmt eine orangenrothe Farbe an, welche sich beim Erkalten in schön Blaſsgelb umändert. Vor dem Löthrohr in der Zange erhitzt, schmilzt es, und behält beim Abkühlen seine gelbe Farbe. Wird es jedoch einige Zeit hindurch im Fluſs erhalten, so verwandelt es sich in eine stahlgraue porose Masse, welche auf der Kohle unmittelbar ein Bleikorn giebt. Auf der blosen Kohle schmilzt es leicht, verbreitet einen arsenikalischen Geruch, giebt ein Bleikorn, und hinterläſst nach dem Erhitzen in der innern Flamme eine sehr schmelzbare stahlgraue Schlacke, welche die Reactionen des Chroms darbietet. Diese leichte Schmelzbarkeit ist charakteristisch für das Vanadium.

Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das Mineral, indem sie das Oxyd mit grüner Farbe auflösen, und schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei erzeugen. Mit Salpetersäure liefert es eine schöne gelbe Lösung. Beim Einwirken dieser Säure wird zuerst das Bleioxyd aufgelöst, und es bleiben die Stücke mit einem schön rothen Ueberzuge von Vanadinsäure bedeckt zurück, welche sich zuweilen schuppenförmig absondert, endlich aber aufgelöst wird.

2. Die zweite Form des Minerals kann in Betreff der äuſsern Charaktere nur schwer vom erdigen porosen Manganhyperoxyd unterschieden werden. Es kommt amorph und in kleinen abgerundeten Formen vor, den Galmei oft als ein dünner pulveriger, schwarzer Ueberzug bedeckend, und zu Zeiten in die Höhlungen eingestreut. Es ist stahlgrau und poros, gleichsam als wenn es erhitzt worden wäre. Vor dem Löthrohre bietet es dieselben Erscheinungen dar, wie die erste Abänderung.

Dieses Mineral ist bis jetzt nur in einem einzigen Gange zu Wanlockhead gefunden worden, und zwar nur an einer Stelle von ungefähr 6 Klaftern Länge, wo die Ader eine heftige Zerreiſsung (*Disruption*) erlitten hat. Der Gang hat seit den letzten 5 oder 6 Jahren unbebauet gelegen, und die einzigen mir aufgestoſsenen Stücke befanden sich unter dem Schutte der alten Halden.

Kohlenstoffverbindungen.

1. *Ueber die zwischen Platinchlorid und Alkohol Statt findenden wechselseitigen Zersetzungen, und die daraus entstehenden neuen Körper,*

von

Dr. *W. Chp.* Zeise,

Professor der Chemie in Kopenhagen.

Entzündliches Kali-Platinsalz. *)

§. 34.

Außerdem habe ich noch andere Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Kohlenstoffes versucht, deren Vergleichung mit jenen, welche man gewöhnlich anwendet, nicht unwillkommen seyn dürfte.

Zuerst benützte ich das Platinchloridul dazu. Dieses Chlorid, welches durch vorgängige Operationen vollkommen frei von Hydrochlorsäure und Wasser erhalten werden kann, giebt in der That, in einer zur Umwandelung des Kohlenwasserstoffgases in Hydrochlorgas geeigneten Temperatur, sein Chlor ab.

Zu 0,805 Grm. des Salzes mischte ich daher eine große Menge von jenem Chloridul, trug dann die Mischung in eine Glasröhre ein, und überschüttete sie noch mit einer andern ziemlich großen Menge jenes Chlorides. Nachdem die Masse mittelst kochenden Wassers ausgetrocknet worden war, brachte ich die

*) Fortsetzung der im vorigen Bande S. 393—441 begonnenen Abhandlung.

Verbrennungsröhre mit einer andern, zur Fortleitung des Gases geeigneten, Glasröhre in Verbindung, verfuhr übrigens nach der, bei Verbrennung durch Kupferoxyd, üblichen Weise, und gebrauchte dabei die Vorsicht, den hinteren Theil der Röhre nicht eher zu erhitzen, als bis der vordere Theil, worin sich unvermischtes Chlorid befand, den gehörigen Hitzgrad erreicht hatte. Das zu dieser Operation dienende Quecksilber hatte ich mit der gröfsten Sorgfalt getrocknet, damit kein salzsaures Gas an demselben adhäriren möge. Die sehr geringe Menge Chlor, welche der erzeugten Luft beigemischt war, entfernte ich vor der Messung durch Schütteln mit Quecksilber.

Mit Zugrundelegung dieser Verfahrungsweise lieferten nun jene 0,805 Grm. des Salzes 210 Kub. Centim. Luft bei 28,5″ und 22°, welche aus 189 K. Centim. Hydrochlorgas und 21 Kub. Centim. Kohlenwasserstoffgas bestanden. 210 Raumtheile bei 28,5″ und 22° sind aber = 197,46 Raumtheilen bei 28″ und 0°, und es verhalten sich aufserdem 210 zu 21 wie 197,46 zu 19,74, woraus folgt, dafs wir bei 28″ und 0° 177,72 K. Centim. Hydrochlorgas und 19,74 K. Centim. Kohlenwasserstoffgas haben werden. Nun enthält 1 Volum Hydrochlorgas $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, 1 Volum Kohlenwasserstoffgas aber 2 Vol. dieses Gases: folglich enthält die in unserm Versuch erhaltene Luftmasse $\left(\frac{177,72}{2} + 19,74 \times 2\right) = 88,86 + 39,48$ $= 128,34$ Kub. Centim. Wasserstoffgas bei 28″ und 0°, deren Gewicht 0,01144064 Grm. beträgt. Diefs giebt also für 100 Theile des Salzes

1,4212 Wasserstoff.

Ungeachtet ich nun in diesem Versuche die Beimischung von Kohlenwasserstoffgas nicht vermieden habe (wie ich, in Betracht des beigemischten Chlors, wohl erwartet hatte): so zweifele ich doch keineswegs, dafs es mit Hülfe dieses Verfahrens möglich sey, dahin zu gelangen; wegen Mangel an Zeit mufste ich aber die Wiederholung des Versuches für jetzt aufschieben.

§. 35.

Wiewohl ich durch eine vorgängige Erfahrung belehrt worden war, dafs durch eine, mittelst der Wärme allein ausgeführte, Zersetzung des Salzes keine ganz genaue Kenntnifs des Wasserstoffgehaltes erlangt werden könne (§. 21): so glaubte ich doch, in Betracht der sehr geringen Menge Aethers, welche dabei erzeugt wird, diesen Weg zur Erforschung des Wasserstoffgases auch noch einschlagen zu müssen.

Ich erhitzte daher 1,672 Grm. vollkommen ausgetrockneten Salzes im pneumatischen Destillirapparat und sammelte die daraus hervorgehende Luft in zwei Fractionen. Die erste Portion enthielt 69 K. Centim. Hydrochlorgas und 49 K. Centim. Kohlenwasserstoffgas; die zweite dagegen bestand aus 72 K. C. Hydrochlorgas und 18 K. C. Kohlenwasserstoffgas. Im Apparate befanden sich nach dem Erkalten ungefähr noch 4 K. C. Luft, welche für 3 K. C. Hydrochlorgas und 1 K. C. Kohlenwasserstoffgas genommen werden konnten. Die Summe des Ganzen beträgt also 144 K. C. Hydrochlorgas und 68 K. C. Kohlenwasserstoffgas. Das Thermometer befand sich auf 20° und das Barometer auf 28″. Wir erhalten demnach für dieses Luftvolum, mit Zugrundelegung des im vorhergehen-

den §. angewandten Calculs, 72 + 136 = 208 K. C. Wasserstoffgas bei 20° und 28″ = 197 K. C. bei 0° und 28″ oder 0,0176078 Grm., also für 100 Theile des Salzes

1,0531 Wasserstoff.

§. 36.

Um eine Uebersicht dieser sämmtlichen einzelnen Resultate zu geben, will ich dieselben in folgender tabellarischer Anordnung zusammenstellen:

Für 100 Theile des wasserfreien Salzes lieferten:

A. die Versuche, worin der Platin- und der ganze Chlorgehalt erforscht wurde, (§. 31.)

Platin	51,3326.	51,254.
Chlor	28,3119.	28,563.

B. der Versuch, worin Platin-, Kaliumchlorid- und der übrige Chlorgehalt erforscht wurden, (§. 32.)

Platin	50,4535		
Kaliumchlorid	19,5661 =	Kalium	10,2785
		Chlor	9,2876
Uebriges Chlor	18,3610.		

C. die Versuche, welche zur Erforschung des Platin- und des Kaliumchloridgehalts angestellt wurden, (§. 32.)

Platin	50,198.	52,56590.
Kaliumchlorid	20,375.	19,74406.

D. die Versuche, worin der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt allein erforscht wurde, (§. 33.)

Kohlenstoff	7,1520.	6,94545.	6,8861.	6 61910.
Wasserstoff	1,53259.	1,64035.	1,1987.	1 04169.

E. der zur Erforschung des Kohlenstoffs allein angestellte Versuch, (§. 33.)

Kohlenstoff 5,7113.

F. die Versuche, welche Behufs der Erforschung des Wasserstoffs allein angestellt wurden,

Wasserstoff 1,4212. 1,0531.

Und endlich die Versuche zur Erforschung des Wassergehaltes des krystallisirten Salzes, (§. 29.)

Wasser 5,234. 4,505. 4,737. 5,215. 5,173. 6,6127.

§. 37.

Nachdem ich bis dahin, jede Correction und jede Theorie bei Seite lassend, nur den Ergebnissen der Erfahrung gefolgt bin, muſs ich nun die etwaige Uebereinstimmung obiger gefundenen Resultate mit den von *Berzelius* gegebenen relativen stöchiometrischen Verhältnissen der Elemente in Betracht ziehen. Setzen wir in dieser Beziehung fest, (mit welchem Rechte, ergiebt sich bei genauer Erwägung der einzelnen Resultate der Versuche) daſs das wasserfreie entzündliche Platinkali zusammengesetzt sey aus:

2 MG. Platin »	= 2466,5200	(Sauerstoff = 100)		
4 » Chlor »	= 885,3000			
1 » Kalium »	= 489,9160	} = 1 MG. Chlorkalium = 932,566		
2 » Chlor »	= 442,6500			
4 » Kohlenstoff	= 305,7440			
8 » Wasserstoff	= 49,9184			
	4640,0484;			

so gehen daraus für die Bestandtheile von 100 Theilen hervor:

Platin » »	53,157203	
Chlor » »	19,079542	} = 28,619315 sämmtl. Chlor
Chlor im Kaliumchlorid	9,539773	
Kalium » »	10,558424	} = 20,098197 Kaliumchlorid
Kohlenstoff »	6,589242	
Wasserstoff »	1,075816	
	100;	

angenommen ferner, daſs das Salz 2 MG. Wasser = 224,96 enthalte, so wird ein MG. des krystallisirten Salzes = 4865,0084 seyn, und der Wassergehalt in 100 Theilen = 4,625; das Mittel aus den gefunde-

nen Mengen, mit Ausnahme der letztern, worüber nachher, ist aber 4,97.

§. 38.

Nirgends findet sich also, nach meinem Dafürhalten, zwischen den Resultaten der Versuche und denen der Berechnung, eine so grofse Abweichung, welche berechtigen könnte, jene Zusammensetzung als falsch zu betrachten; vielmehr scheinen mir erstere von der Art zu seyn, dafs kaum eine andere Ansicht der Zusammensetzung zulässig seyn dürfte.

Ich sehe zwar, dafs zwischen einigen Mengenverhältnissen eine gröfsere Abweichung obwaltet, als eigentlich zulässig ist; aber wenn wir berücksichtigen, dafs in Versuchen der Art Verlust an Platin fast unvermeidlich ist, *) dafs jene gröfsere Menge Wasser im ersten und zweiten Versuch (§. 35) auf Rechnung der zur Austrocknung des Salzes angewandten, unangemessenen Verfahrungsweise gebracht werden mufs, weil es schwierig ist, die Salzkrystalle ohne Verlust eines Theiles des Krystallisationswassers vollkommen vom anhangenden Wasser zu befreien, und endlich dafs die Krystalle nicht anders als in gepulvertem Zustande gewogen werden durften: so wird man, wenn man sich aufserdem noch jene, bei Darlegung der einzelnen Versuche berührten, Umstände in das Ge-

*) Dafs etwas Platin verloren gehe, geht auch daraus hervor, dafs z. B. im ersten Versuche des §. 32 die Menge des Chlors mehr beträgt, als dem dort erhaltenen Platin zukömmt, weil 50,4535 Platin dessen 18,109 erfordern, die gefundene Menge dagegen 18,361 beträgt, aufserdem dafs hierbei ein Verlust an Chlor unvermeidlich ist.

dächtnifs zurückruft, jene Abweichungen, wenn nicht entschuldigen, doch gewifs erklären können. *)

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, mufs ich noch Eins bemerken. Die Krystalle, welche §. 29 im 6ten Versuche 6,6 Procente Wasser verloren, waren, wie schon gesagt, nicht allein gröfser, sondern wichen auch in der Form von den übrigen ab. Wenn aber nun jener gröfsere Gewichtsverlust nicht von der, in demselben §. muthmafslich angeführten, Verunreinigung abgeleitet werden soll: so scheint wohl die Bemerkung der Beachtung werth, dafs, wenn wir in diesen Krystallen 3 MG. Wasser annehmen, diefs mit jener Wassermenge recht wohl übereinstimmt, indem alsdann 100 Theile des Salzes 6,779 Procent Wasser verlieren müfsten. — Ich besitze noch einige von diesen Krystallen, welche ich nur einmal in Folge einer sehr langsamen Verdampfung erhielt; wegen ihrer Eigenthümlichkeit und Schönheit habe ich sie aber bis jetzt noch nicht aufopfern wollen.

---

*) *Morin*, in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff, (wovon weiter unten) äufsert, dafs die Zusammensetzung der, aus dem durch Wärme zersetzten Chloräther sich entbindenden, brennbaren Luft sich also verhalte, dafs 1 Vol. derselben bei der Verbrennung 1,6 Vol. Sauerstoffgas verzehre und 0,6 Vol. Kohlensäure gebe. Wenn dem also ist, so ist mir es auch leicht zu erklären, warum einige meiner Versuche zu wenig Kohlenstoff gaben; denn je geringer die Menge der beigemischten entzündlichen Luft war, (von welcher ich angenommen habe, dafs 1 Vol. beim Verbrennen auch 1 Vol. Kohlensäure erzeuge) desto geringer war auch dabei die berechnete Menge des Kohlenstoffs. (Vgl. §. 32.)

§. 39.

Wenn wir nun, die Richtigkeit des Vorhergehenden zugebend, die Mischung des *isolirten entzündlichen Chlorids* aus den Mischungsverhältnissen des entzündlichen Kali-Platinsalzes ableiten, so müssen wir das Mischungsgewicht desselben bezeichnen durch eine Zusammensetzung aus:

			in 100 Theilen
1 MG. Platin » » »	=	1233,2600	66,528
2 » Chlor » » »	=	442,6500	23,879
2 » Kohlenstoff » »	=	152,8720	8,247
4 » Wasserstoff » »	=	24,9592	1,346.
1 MG. entzündliches Platinchlorid	=	1854,9412.	

§. 40.

Es ist nun noch die Frage abzuhandeln, auf welche Weise jenes entzündliche Chlorid zusammengesetzt ist. Da das Platinchloridul aus 1 MG. Platin und 2 MG. Chlor, der Doppelt-Kohlenwasserstoff aus 2 MG. Wasserstoff und 1 MG. Kohlenstoff, und der einfache Chlorkohlenwasserstoff oder der aus Alkohol bereitete Chloräther (von der gewöhnlichen Ansicht ausgehend) aus 2 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 MG. Chlor besteht: so entsteht in der That die Frage, ob das entzündliche Chlorid der Formel $PtCl^2 + 2H^2C$ oder $PtCl + 2H^2C + Cl$ entspreche; und in Bezug auf das entzündliche Platinkali, ob dasselbe durch $2PtCl^2 + 4H^2C + KCl^2$, oder durch $2PtCl + 2(2H^2C + Cl) + KCl^2$ oder lieber durch $2(PtCl + 2H^2C + Cl) + KCl^2$ dargestellt werden müsse.

Vor allen Dingen mufs man hier das Verhalten, sowohl des entzündlichen Chlorids allein, als auch sei-

ner Verbindung mit dem Kaliumchloride, gegen das salpetersaure Silber in Betracht ziehen (§. 15 und 25). In der That, wenn der ganze Chlorgehalt des entzündlichen Chlorides mit dem Platin verbunden wäre, so sehe ich nicht wohl ab, warum nur ein Theil des Chlors an das Silber treten sollte; nehmen wir aber an, daſs nur 1 MG. des Chlors mit dem Platin verbunden sey, das andere aber mit dem Kohlenwasserstoffe, so ist dieses Verhalten klar, indem wir durch vorgängige Erfahrung wissen, daſs wohl das Platin, aber nicht der Kohlenwasserstoff dem Silber das Chlor abtrete.

Wenn wir nun ferner, mit Berücksichtigung dieser Betrachtungen, für das entzündliche Chlorid die Formel $PtCl + 2H^2C + Cl$ festsetzen, so stellt es sich als eine Verbindung zweier Chloride dar, und das entzündliche Platinkali wird eine Verbindung von drei Chloriden, oder auch eines zusammengesetzten Chlorides mit einem einfachen seyn, was auch mit den bei Oxyden und Sulphuriden vorkommenden Verhältnissen sehr wohl übereinstimmt; wäre hingegen das entzündliche Chlorid die Verbindung eines Chlorides mit einer Kohlenstoffverbindung, und das entzündliche Salz eine Verbindung zweier Chloride mit einer Kohlenstoffverbindung: so möchte dieſs, obwohl nicht ganz ungereimt, (wenn man besonders die Verbindungen der Oxyde mit den Sulphuriden in Betracht zieht) doch nicht so wohl übereinstimmend mit der häufigeren Beschaffenheit der chemischen Verbindungen befunden werden.

Doch entgeht mir nicht, daſs es einige Erscheinungen giebt, welche mit dieser Ansicht, daſs das entzündliche Chlorid aus Platinchloridul und Doppelt-Koh-

lenwasserstoff zusammengesetzt sey, in Einklang stehen, wie z. B. jene fruchtlosen Versuche den Aether in unverändertem Zustand abzuscheiden; dann mufs man aber zur Erklärung jener Erscheinung mit dem salpetersauren Silber annehmen, dafs eine bestimmte Menge des Chloriduls von dem Doppelt-Kohlenwasserstoffe so stark gebunden werde, dafs es von dem salpetersauren Silber nicht zersetzt werden könne. *)

§. 41.

Wenn wir nun jene Verbindungen ihren Bestandtheilen gemäfs benennen wollten, so müfsten wir, wenn ich nicht irre, welche Ansicht auch zu Grunde gelegt wird, hierzu die Namen *Kohlenwasserstoff-Platinchlorid* und *Kohlenwasserstoff-Kali-Platinchlorid* wählen; da diese Namen aber doch nur die eine Formel der chemischen Constitution oder der Zusammensetzungsweise dieser Verbindungen richtig ausdrücken würden: so habe ich für jetzt jene anderen, von den Eigenschaften dieser Substanzen hergenommenen, Benennungen (*entzündliches Platinchlorid und entzündliches Platinkali*) vorgezogen.

§. 42.

Es wird hier nicht am unrechten Orte seyn, einige Blicke auf die neuerlich erschienene Abhandlung von *Morin*: „*Ueber die Einwirkung des Chlors auf den*

*) Zu bemerken ist hier übrigens noch, dafs sich in dem entzündlichen Platinkali, welche Zusammensetzung man demselben auch zuschreibe, 2 MG. Platinchlorid auf 1 MG. Kaliumchlorid befinden, da sich doch, nach dem Zeugnisse von *Magnus*, das gewöhnliche Platinkali wie $PtCl^4 + KCl^2$, und das rothe wie $PtCl^2 + KCl^2$ verhält.

Kohlenwasserstoff,“ *) zu werfen. Der Verfasser sucht darin durch neue Versuche zu beweisen: *a*) dafs der aus Oelgas und Chlor gebildete ölartige Körper mit dem, durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol oder Aether erzeugten, Chloräther identisch sey; *b*) dafs beide Verbindungen 2 MG. Kohlenstoff, 3 MG. Wasserstoff und nur 1 MG. Chlor enthalten; woraus er daher folgerte: *α*) dafs bis dahin keine Verbindung existire, welche 2 MG. Chlor auf 2 MG. Kohlenstoff enthält, wie dieses vorher von dem durch Oelgas erzeugten Körper angenommen worden war; *β*) noch dafs in dem Chlor-Kohlenwasserstoffe, wie er auch erzeugt worden sey, ein solches Verhältnifs des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe Statt finde, wie im Doppelt-Kohlenwasserstoffe, was man früher ebenfalls angenommen hatte. — In diesem Betracht ist nun jener Chemiker der Meinung, dafs der Chloräther aus *einem* MG. Chlor-Kohlenstoff (CCl^2) und *drei* MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff (C^3H^6) bestehe.

Diesen Principien zufolge könnte ich muthmafsen, dafs in dem entzündlichen Chlorid auch 6 MG. Wasserstoff auf 4 Kohlenstoff enthalten seyen, wenn ein solches Verhältnifs meinen Versuchen nicht zu sehr entgegen stände. Wenn ich daher *Morin's* Folgerungen zugebe, so halte ich es anderseits für erwiesen, dafs das mit dem Platin verbundene Chlor auf eine andere Weise, als wenn es frei ist, auf den Alkohol einwirke.

Wenn man mit *Morin* annehmen wollte, dafs der gewöhnliche Chloräther nicht aus Chlor und Kohlen-

*) Jahrbuch für 1830. III. S. 479 u. ff.

wasserstoff von einer gewissen eigenthümlichen Beschaffenheit (nämlich $H^3 C^2$) bestehe, sondern, wie schon gesagt, aus Chlorkohlenstoff und Doppelt-Kohlenwasserstoff: so würde das entzündliche Chlorid ein nicht zu übersehendes Analogon dieser Zusammensetzung darbieten, wenn man (ohne Berücksichtigung seines Verhaltens gegen das salpetersaure Silberoxyd) die Sache so auffassen wollte, als wäre das Platin des entzündlichen Chlorides gleichsam stellvertretender Bestandtheil für jene Portion Kohlenstoff, welche im Aether mit Chlor verbunden ist; so daſs, wie der Chloräther die Verbindung von 1 MG. Chlor-Kohlenstoff mit 3 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff seyn würde, das entzündliche Chlorid hingegen als die Verbindung von 1 MG. Platinchloridul mit 2 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoffgas angesehen werden könnte. — Es lieſse sich noch Vieles über diesen Gegenstand disputiren, doch werden wir uns immer in einem Kreise sehr zweifelhafter Verhältnisse befinden, wenn wir über die Zusammensetzungsweise solcher Verbindungen verhandeln wollen.

Entzündlicher Platin-Salmiak.

§. 43.

Das salzsaure Ammoniak, welches sich auch hier, wie in einigen anderen Chlorverbindungen, dem Kaliumchlorid ähnlich verhält, erzeugt ein in schönen Krystallen darstellbares Salz; Natriumchlorid liefert, mit Platinchloridul, oder mit entzündlichem Chlorid in Berührung gesetzt, Körper, welche wenig Neigung zur Krystallisation zeigen.

Der entzündliche Platinsalmiak wird ganz auf dieselbe Weise und mittelst desselben Verfahrens, wie

das entzündliche Platinkali bereitet, nur dafs hier statt *eines* Theiles Kaliumchlorids ungefähr 0,718 Theile salzsauren Ammoniaks 4 Theilen des umgewandelten Platinchloride zugesetzt werden müssen.

§. 44.

In seinen Eigenschaften weicht das Amoniaksalz wenig von dem Kalisalz ab. Man findet bei demselben die nämliche Farbe, denselben Glanz, dieselbe Durchsichtigkeit und dasselbe Verhalten in der Luft. Die Krystallform ist ebenfalls hemiprismatisch, doch scheint sie in gewissen Beziehungen von der des Kalisalzes abzuweichen; die Gröfse der Krystalle beträgt oft über einen halben Zoll. Sie erfordern zur Auflösung eine geringere Menge Wasser und Alkohol.

Im Feuer wird dieses Salz leicht zerstört und hinterläfst nach hinlänglichem Glühen nur Platin (vgl. §. 21).

In Wasser aufgelöst, verhält es sich ebenso wie das Kalisalz, sowohl wenn man es bei mittlerer Temperatur sich selbst überläfst, als auch wenn man es einer stärkern Hitze aussetzt. Im trockenen Zustande hält es die Temperatur des kochenden Wassers recht wohl aus, und verliert dabei dieselbe Menge Wassers, als wenn es längere Zeit im luftleeren Raum erhalten wird.

In wässeriger Auflösung mit einer überschüssigen Menge Kali gekocht, bietet es dieselben Erscheinungen wie das Kalisalz dar; wird es aber, in Berührung mit einer angemessenen Menge Kalilauge, in einer mittleren Temperatur sich selbst überlassen, so liefert es jenen weifsen Niederschlag, wovon schon im §. 24 die Rede war.

Platinchlorid fällt daraus Salmiak nieder, wie bereits (§. 12) erwähnt wurde.

§. 45.

Legt man der Zusammensetzung des entzündlichen Platinsalmiaks dasselbe Gesetz zum Grunde, wie bei dem entzündlichen Platinkali, so erhält man folgende Zusammensetzung:

				in 100 Theilen
1 MG. Platin	» »	=	1233,2600	56,3507
2 » Chlor	» »	=	442,6500	20,2258
1 » Ammonium	»	=	113,4772	5,1851
1 » Chlor	» »	=	221,3250	10,1129
2 » Kohlenstoff	»	=	152,8720	6,9851
4 » Wasserstoff	»	=	24,9592	1,1404
			2188,5434.	100.

Zur Prüfung dieser Ansicht habe ich folgende Versuche angestellt:

A. 1,391 Grm. des wasserfreien Salzes wurden im Porcellantiegel so lange geglüht, bis nur Platin zurückblieb; das Gewicht dieses Rückstandes betrug 0,778. Dieſs giebt für 100 Th. des Salzes

55,93 Platin.

B. 1,5925 Grm. des trockenen Salzes lieferten durch Glühen mit kohlensaurem Kali und Fällen mit Silberlösung:

a) 0,898 = 56,392 Platin
b) 0,47589 = 29,9 Chlor.

C. 1,75 Grm. trockenen Salzes gaben durch gleiche Behandlung 2,138 Silberchlorid = 0,5274 Chlor oder in 100 Theilen

30,14 Chlor.

Das Platin habe ich in diesem Versuch unbeachtet gelassen.

Behufs der Erforschung des Krystallwassers habe ich zwei Versuche angestellt, wobei 1,862 und

1,7005 Grm. zerriebenen krystallisirten Salzes 1,75 und 1,5925 Grm. wasserfreien Salzes hinterliefsen. Diefs giebt für 100 Th.

1.	2.	
93,9849	93,648	Salz
6,0151	6,352	Wasser

im Mittel also

93,8165 Salz
6,1835 Wasser.

Nun sind aber

$$93{,}8165 : 6{,}1835 = 2188{,}5434 : 144{,}25, \text{ und } \frac{144{,}250}{112{,}48} = 1{,}28\ldots,$$

was anzuzeigen scheint, dafs das krystallisirte Salz 1 MG. wasserfreien Salzes auf $1\frac{1}{4}$ MG. Wasser, d. h. 4 MG. des ersteren auf 5 MG. des letzteren, oder auch 2 des ersteren auf 5 des letzteren, wenn man mit einigen Chemikern das MG. des salzsauren Ammoniaks doppelt so grofs, also = 4377,0868 setzt. Diesem nach würden 100 Theile des krystallisirten Salzes enthalten

6,0366 Wasser,

ein Verhältnifs, welches so nahe mit obiger mittleren Zahl übereinstimmt, dafs man es wohl als das richtige ansehen kann. Wollte man 3 MG. Wasser auf 2 MG. wasserfreien Salzes annehmen, so würde dieses für 100 Theile 7,1575 geben. Beide Versuche wurden aber mit so grofser Sorgfalt angestellt, dafs sie nicht wohl eine solche Correction zulassen.

Der wasserhaltige Platinsalmiak scheint demnach in Betreff des Wassergehaltes von dem Kalisalz abzuweichen; was aber das wasserfreie Salz anlangt, so kann wohl nicht gezweifelt werden, dafs es nach demselben Gesetze wie das Platinkali zusammengesetzt sey.

---

2. Ueber Kohlenwasserstoff - Chlorplatin - Ammoniak,

von

W. Chp. Zeise. *)

In einer Abhandlung: „*de chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus, nec non de novis substantiis inde oriundis,*“ die als Programm zum Reformationsfest unserer Universität im letzten Spätjahr ausgegeben wurde, glaube ich unter Anderen gezeigt zu haben, dafs der bei Wechselwirkung zwischen *Platindeuterochlorid* und *Alkohol* erzeugte Körper, seinen Elementen nach, eine Verbindung sey von 1 MG. Platin, 2 MG. Chlor, 2 MG. Kohlenstoff und 4 MG. Wasserstoff, (1 MG. Platin = 1233,26; 1 MG. Chlor = 221,325; 1 MG. Kohlenstoff = 76,436 und 1 MG. Wasserstoff = 6,2398) so wie, dafs die Verbindungen, welche dieser Körper mit Chlorkalium und Chlorammonium liefert, auf 2 MG. von jenem 1 MG. von diesen letzteren enthalte, vorausgesetzt, dafs *ein* MG. Chlorammonium (Salmiak) = $N^2H^8Cl^2$ angenommen werde.

In jener Abhandlung wollte ich noch nicht entscheiden über die Weise, in welcher die Zusammensetzung dieser Verbindungen aufzufassen sey, und um nicht durch die Bezeichnung dieser Körper auf eine bestimmte Theorie schon damals hinzudeuten, brauchte

*) Aus einem von dem Herrn Verfasser gefälligst übersandten dänischen Schriftchen: *Kulbrintet Chlorplatin - Ammoniak* af *William Christ. Zeise*, Professor i Chemien ved Kjöbenhavns Universitet. (Saerskilt aftrykt af det kongelige danske Videnskabernes Selskaps Skrifter) *Kjöbenhavn*, 1831 Trykt i det *Poppske* Bogtrykkerie (11 S. in 4°.) übersetzt von *Fr. W. Schweigger - Seidel.*

ich die Namen: *entzündliches Platinchlorid*, *entzündliches Kali-Platinsalz* und *entzündlicher Platinsalmiak*, wobei ich aber bemerkte, dafs das brennbare Chlorplatin entweder durch die Formel $PtCl^2 + 2H^2 C$ oder durch die Formel $PtCl + 2H^2 C + Cl$ ausgedrückt werden müsse, so wie, dafs der letztere Ausdruck am besten zu stimmen scheine mit dem Umstande, dafs nur ein Theil des Chlors in dieser Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd sich ausscheiden lasse (vgl. die vorige Abhandlung S. 128), der erstere hingegen mit dem von *Morin* über den Chloräther erhaltenen Resultat, in Folge dessen derselbe eine Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoff ist.

Bei fortgesetzten vergleichenden Betrachtungen über das brennbare Chlorplatin und gewisse andere Kohlenwasserstoffverbindungen habe ich der ersten Ansicht (dafs das entzündliche Chlorplatin eine Verbindung des Platinchlorides mit schwerem Kohlenwasserstoff oder ölbildendem Gase sey) den Vorzug gegeben.

Nach dieser Vorstellungsweise scheint es sich nämlich besonders gut, nicht nur mit dem Chloräther, der angegebenen Theorie nach, zusammenzureihen, sondern auch mit den sogenannten zusammengesetzten Aether- oder Naphtha-Arten, nach *Dumas's* und *Boullay's* Versuchen, so wohl mit denen, welche Sauerstoffsäuren, als auch mit jenen, welche Wasserstoffsäuren enthalten, und, *Sérullas's* Versuchen zu Folge, auch mit dem schweren Weinöl und der Weinschwefelsäure. *)

*) Auch mit den von *Duflos* N. Jahrb. II. S. 312. beschriebenen Doppelsalzen des Chlorplatins mit salzsaurem Chinin und Cinchonin. *Schw.-Sdl.*

Am besten läfst sich dieses vielleicht überschauen in folgender Zusammenstellung: Oxaläther z. B. $= 4 H^2 C + C^2 O^3 + H^2 O$; Schwefelweinsäure $= 4 H^2 C + 2 \dddot{S} + 2 H^2 O$; Hydrochloräther $= 4 H^2 C + 2 H Cl$; Chloräther $= 3 H^2 C + C Cl^2$; entzündliches Chlorplatin $4 H^2 C + 2 Pt Cl^2$; wo man die Hydrochlorsäure im sogenannten leichten Salzäther betrachten mufs, als entsprechend dem Chlorkohlenstoff im sogenannten Chloräther, und dem Platinchlorid im entzündlichen, oder (wie ich es nur nennen will) im Kohlenwasserstoff-Chlorplatin; eben so sind die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren in den anderen Verbindungen als jenen Chloriden entsprechend zu betrachten.

In gewisser Hinsicht scheint das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin am meisten mit der Schwefelweinsäure Analogie zu zeigen. Es können deren Salze nämlich betrachtet werden $= (4 H^2 C + \dddot{S}) + (\dot{R} + \dddot{S}) + H^2 O$; und ebenso kann man auch das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium und das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammonium betrachten, jenes als $(4 H^2 C + Pt Cl^2) + (K Cl^2 + Pt Cl^2)$, dieses als $(4 H^2 C + Pt Cl^2) + (N^2 H^8 Cl^2 + Pt Cl^2)$, in welchen Ausdrücken des Platinchlorid in beiden Gliedern entsprechend erscheint der Schwefelsäure in beiden Gliedern der schwefelweinsauren Salze, und das Kalium- und Ammoniumchlorid den oxydirten Basen. Zwar fehlt uns noch im isolirten Zustand eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Platinchlorid, welche dem schweren Weinöl entspricht, das, wie es scheint, durch $8 H^2 C + 2 \dddot{S} + H^2 O$ oder $(4 H^2 C + \dddot{S}) + (4 H^2 C + \dddot{S} + H^2 O)$ ausgedrückt werden mufs; aber gerade

durch die Annahme, dafs es eine Verbindung gebe $= 4 H^2 C^2 + PtCl^2$, welche (vermuthlich vermöge ihrer Neigung Doppelverbindungen einzugehen) dem salpetersauren Silberoxyde widersteht, erhalten wir eine Erklärung, wie es zugehe, dafs die Silberlösung nur einen Theil des Chlors ausscheide aus der Verbindung $4 H^2 C + 2 PtCl^2$.

Wir haben bekanntlich mehrere Erfahrungen, welche dafür zu sprechen scheinen, dafs die Chloride durch Verbindung mit einander auch wirkliche Salze bilden können; auch habe ich, beim Verdampfen der mit salpetersaurem Silber, ohne Erwärmung, rasch ausgefällten Lösung des Kohlenwasserstoff-Chlorplatins mit 2 MG. des letztern im luftleeren Raum, einige Mal eine Masse erhalten, die in der That auf eine Verbindung von $4 H^2 C + PtCl^2$ mit salpetersaurem Platinoxyd hinzudeuten schien; und eine Auflösung von Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium schien bei derselben Behandlung eine Verbindung von $4 H^2 C + PtCl^2$ mit salpetersaurem Kali zu liefern. — Doch habe ich auf diesen Gegenstand zu wenig Zeit verwandt, um etwas Bestimmtes darüber feststellen zu können, und ich lasse es daher unentschieden, ob nicht vielleicht blos die stärkere Anziehung des $4 H^2 C$ zum $PtCl^2$ als zum $2 PtCl^2$ die Ursach ist, dafs das salpetersaure Silber eine theilweise Zersetzung der Verbindung mit letzterem zu bewirken im Stande ist.

Mit diesen Betrachtungen ging ich zur nähern Untersuchung einer Substanz über, welche man erhält, wenn man Ammoniak zu einer Auflösung von Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium oder - Ammo-

nium setzt, oder auch Kali zur letztern Verbindung. Ich habe dieselbe in meiner eben genannten Abhandlung §. 24 und §. 43 bereits berührt, aber meine Zeit gestattete mir damals nur eine flüchtige Beobachtung. Aus Unachtsamkeit habe ich angeführt, dafs dieses Salz eine weifse Farbe besitze, da es doch gelb, obwohl sehr hell von Farbe ist, auch in der That bisweilen fast ungefärbt erscheinen kann.

Ich vermuthete nun, dafs dieses Salz Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak seyn und demnach bestehen müsse aus:

$2Pt$	=	2466,5200
$4Cl$	=	885,3000
$4C$	=	305,4780
$8H$	=	49,9184
N^2H^6	=	214,4784

das Mischungsgewicht desselben würde demnach 3921,9612 seyn.

Da verschiedene Umstände bei Darstellung und im Verhalten dieses Salzes (die weiter unten erörtert werden sollen) aufser Zweifel setzten, dafs es Platin und Doppelt-Kohlenwasserstoff und letzteres in demselben Verhältnifs enthalte, wie das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin, und, wenn es z. B. aus Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium gewonnen, kein Chlorkalium darin vorhanden sey: so blieb blos die experimentelle Beantwortung der Frage übrig, in welchem Verhältnisse sich das Ammoniak darin befinde, und ich hatte daher nur nöthig, die darin enthaltenen Mengen vom Platin und vom Chlor aufzusuchen. Zu dem Ende habe ich folgende zwei Versuche angestellt:

A. 1,305 Grm. reinen und im Wasserbad ausge-

trockneten Salzes wurden in einem Porcellantiegel so lange geglühet, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verlor. Das hierbei erhaltene Platin wog 0,815 Grm.; nach der angeführten Hypothese berechnet, würde jene Menge 0,82 Grm. Platin gegeben haben. Oder für 100 Theile des Salzes gab der Versuch 62,452 Platin und nach der Hypothese würden sie 62,890 gegeben haben.

B. 1,369 Grm. gleichfalls reinen und trockenen Salzes wurden mit Hülfe eines Platindrahts, ohne den geringsten Verlust, in einem Porcellantiegel mit einer gehörigen Menge kohlensauren Kalis gemengt, und über das Gemenge wurde noch eine ziemlich dicke Schicht von kohlensaurem Kali ausgebreitet, um desto sicherer einem etwaigen Verluste von Chlor zu entgehen. Dieses Gemenge wurde bei langsam steigender Hitze gehörig durchgeglüht, hierauf erst mit Wasser, sodann mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt und das Unaufgelöste auf einem sehr kleinen Filter gesammelt, welches nachher in einem Porcellantiegel, sammt dem darauf gesammelten Gemenge von Kohle und Platin, gehörig verbrannt ward. Das Durchgelaufene wurde mit Salpetersäure übersetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt und das ausgewaschene Chlorsilber in einer Porcellanschale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

Ich erhielt hierbei 0,855 Grm. Platin oder auf 100 Th. des Salzes 62,454 Platin; die Hypothese erforderte für die angewandte Salzmenge 0,86. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug 1,256 Grm., worin (wenn das Chlorsilber = 1351,607 Silber + 442,65 Chlor) 0,30986 Chlor, folglich auf 100 Th. des Sal-

zes 22,634 Chlor. Die Hypothese erforderte 22,573 und 1,369 Grm. des Salzes, würde hiernach 1,2526 Chlorsilber geliefert haben.

Alles stimmt folglich mit der vermutheten Zusammensetzung. Die Formel für dieses Salz ist also $(4H^2C + PtCl^2) + (N^2H^6 + PtCl^2)$, und es ist mithin eine der merkwürdigen Verbindungen, in welchen das Ammoniak die Stelle von Chlorammonium oder des andern positiv-chemischen Chlorids im Allgemeinen vertritt. Dasselbe gilt nämlich von der grünlichen, pulverförmigen, von *Magnus* aufgefundenen Verbindung, (die, wie man sieht, das letzte Glied dieses Kohlenwasserstoff-Chlorplatinsalzes bildet) und von denen, welche Fluorsilicium und Fluorbor mit Ammoniak liefern u. a. m. *) Aber ein ganz

*) Sollte nicht die Ursache dieses Umstandes, dafs, so zu sagen, das chemische Gleichgewicht in Zusammensetzungen bei Umwandlung des Ammoniaks in Chlorammonium unverändert bleibt, oder mit anderen Worten, dafs das Ammoniak sich dem Chlorammonium äquivalent verhält — sollte nicht die Ursache davon die seyn, dafs die hinzukommenden Quantitäten des Wasserstoffs und Chlors sich beiderseitig gegen einander aufwägen (N^2H^6 äquivalent mit $N^2H^8Cl^2$, weil $H^2 + Cl^2$ sich gegen einander aufwägen)? — Auf ähnliche Weise könnte man dann natürlich die Sache bei verschiedenen anderen Verbindungen sich vorstellen. — In jedem Falle sieht man klar, welchergestalt die Chloride in diesen Verbindungen sich als analog mit den Alkali und Säure bindenden Oxyden erweisen. — Auch das Kali scheint ebenfalls mit dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin eine, dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak entsprechende, Verbindung liefern zu können; denn als ich eine gewisse Menge doppelt-kohlensauren Kalis zu einer Auflösung des Kaliumsalzes setzte, erhielt ich, nachdem diese Mischung etwas gestanden hatte, zuvörderst

besonders merkwürdiger Umstand bei jener Verbindung ist der, dafs sie so ausgezeichnet deutlich auf einmal die Analogie des Platin-Protochlorides mit den Säuren und des Kohlenwasserstoffes mit den Alkalien darthut, welcher letztere sich nämlich hier in dem einen Gliede als Stellvertreter für den alkalischen Stickstoffwasserstoff, das Ammoniak, vorfindet; und obwohl ich glaube, dafs man, um nicht mögliche tiefer gehende und umfassendere Analogien aus dem Gesichte zu verlieren, nicht vergessen dürfe, was gegen die, bekanntlich insbesondere von *Dumas* und *Boullay* entwickelte, Ansicht, *) die zusammengesetzten Naphtha-Arten als eigentliche Kohlenwasserstoff-Salze zu betrachten, eingewandt werden kann: so scheint dieselbe doch unläugbar mehr und mehr Festigkeit zu gewinnen.

Ueber das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak habe ich hier noch folgende, dessen Eigenschaften und Darstellung anlangende, Bemerkungen beizufügen:

Frisch bereitet, besitzt dieses Salz eine rein hellgelbe Farbe, welche aber, wenn es einige Zeit lang aufbewahrt wird, insbesondere unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes, wie das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin für sich und dessen Verbindungen mit Chlorkalium oder mit Chlorammonium, nach und nach

---

einen goldgelben Niederschlag auf dem Boden des Gefäfses, der aber zu bald braun wurde und folglich sich veränderte, als dafs ich ihn näher hätte untersuchen können.

*) *Poggendorff's* Ann. d. Ph. u. Ch. B. XII. S. 459 oder Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1828. I. 337 ff.

immer trüber wird. Obwohl es schwer löslich ist im Wasser, so ist es doch keinesweges darin unlöslich; es scheint mir leichter löslich zu seyn als Gyps, daher der Niederschlag durch Ammoniak nicht wohl hervorzubringen ist, wenn die Salzlösung sehr verdünnt ist. Ebenso wird es vom Alkohol gelöst und scheint darin löslicher zu seyn, als im Wasser. Eine alkoholische Lösung läfst sich bisweilen zur Trockenheit verdampfen und gemeinhin ohne Zersetzung, aber mit einer wässerigen Lösung läfst sich das schwer ausführen. Es hat keine Neigung zur Krystallisation gezeigt. Stellt man es, mit Weingeist oder Wasser übergossen, längere Zeit hin, so zeigt die Farbe, dafs es eine Veränderung erleidet. In wässeriger Auflösung zum Kochen erhitzt, scheidet sich metallisches Platin aus, wie aus den anderen in der oben genannten Abhandlung beschriebenen Verbindungen. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt sich Ammoniakgas daraus.

In einem Destillirapparat erhitzt, liefert es brennbare Luft, Salzsäuregas und Salmiak, und es bleibt ein Gemenge von Platina und Kohle zurück. Man sieht, dafs dieses mit der oben angeführten Zusammensetzung stimmt, wonach wir 4 Mafs Ammoniakgas, 4 Mafs schweres Kohlenwasserstoffgas (worin 8 Mafs Wasserstoffgas) und 4 Mafs Chlorgas hier vor uns haben. Während nämlich 2 Mafs Chlor + 2 Mafs Wasserstoff mit dem Ammoniak den Salmiak liefern, geben die anderen 2 Mafse Chlor + 2 M. Wasserstoff Salzsäuregas, und die übrigen 4 Mafse Wasserstoff mit einem Theile des Kohlenstoffes die brennbare Luft, welche besonders aus gewöhnlichem leichten Kohlenwasserstoffgase zu beste-

hen scheint. Wird das Verbrennen in freier Luft unternommen, so wird die Maſse bis zuletzt von Feuer durchſahren.

Das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak wird vom Ammoniak, in gehöriger Menge angewandt, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst. Man erhält dieses Salz nicht blos durch Hinzusetzung von kaustischem Ammoniak zu Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium, oder-Ammonium, oder von kaustischem Kali zu dem letzteren, sondern ebenso auch geraden Weges aus dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin, durch Hinzufügung von Ammoniak. Auch kann man überall kohlensaures Ammoniak anstatt des kaustischen anwenden, in welchem Falle dann die Ausfällung unter starkem Aufbrausen vor sich geht. — Hat man das Salz aus Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium dargestellt, so nimmt man beim Verdampfen der abgegossenen Flüssigkeit deutlich wahr, daſs Chlorkalium durch das Ammoniak frei gemacht worden; nur erhält man dasselbe nicht rein, weil die Flüssigkeit einen Theil Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak aufgelöst zurückhält. Setzt man verdünnte Salzsäure zu dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak, so wird die Farbe schnell dunkeler gelb, das Pulver löset sich leicht und man hat Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammonium. — Dieses ganze Verhalten und alle Umstände dabei stimmen folglich vollkommen überein mit der angenommenen Zusammensetzung.

Bei der Darstellung dieses Salzes muſs man dafür Sorge tragen, daſs die Auflösung, aus welcher es gefällt werden soll, ziemlich concentrirt sey, weil man sonst,

vermöge seiner Löslichkeit, einen bedeutenden Theil desselben verliert. Ferner mufs man dafür sorgen, dafs das Fällungsmittel nicht in zu beträchtlichem Ueberschusse hinzugefügt werde, besonders wenn man *kaustisches* Ammoniak anwendet, weil sonst, übereinstimmend mit dem Obengesagten, schnell theilweise Zersetzung sich einzustellen beginnt, wefshalb es auch am besten ist, dasselbe mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak zu bereiten. Um den Niederschlag möglichst schnell auswaschen zu können, wendet man am besten das Kohlenwasserstoff - Chlorplatin - Ammonium an. Das Ammoniaksalz, welches ich analysirt habe, wurde ohne Hülfe eines Filters von mir ausgewaschen, nämlich blos durch schnell ausgeführte Aufsaugung kleiner Portionen Wassers; und das Trocknen habe ich zuvörderst im luftleeren Raume, nachher mit Hülfe von kochendem Wasser bewerkstelligt. Die Masse verliert so gut wie nichts am Gewichte bei letzterer Behandlung, wenn sie zuvor hinreichend lang über der Luftpumpe mit Schwefelsäure aufgestellt worden war. Wenn der Niederschlag als ein dünner Brei in einer flachen Schale zum Trocknen gebracht ist, so findet man gemeiniglich, insbesondere wenn kaustisches Ammoniak zur Fällung gebraucht worden, den äufsersten Rand der trockenen Masse bräunlich; dieser läfst sich indefs leicht abschaben.

Anhang.

I. *Ueber Platinaglühlampen und Lampenessig.*

Am Schlusse dieser interessanten Untersuchungen des Herrn Professor *Zeise* über die Producte der Wechselwirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol wird es nicht unangemessen seyn, noch einmal, von technischem Gesichtspunct aus, einen Blick zurückzuwerfen auf die bekannten Wirkungen des (insonderheit fein zertheilten) metallischen Platins auf den Alkohol, von welchen die vorstehenden Untersuchungen ausgingen und in der That auch zunächst veranlafst worden sind.

Beide Haupterscheinungen dieses merkwürdigen Processes, sowohl das Erglühen des Platins im Alkoholdampf, als auch die dabei Statt findende Umwandelung dieses Dampfes in Essigsäure, beeilte man sich, gleich nach ihrer Entdeckung, für technische Zwecke zu benützen, wofür sie sich auf den ersten Blick so vortheilhaft zu empfehlen schienen. Doch traten dieser technischen Anwendung bald eine Menge von Hindernisse und Schwierigkeiten in den Weg. Man construirte zuerst *Glühlampen*, (oder diese Glühlampen gingen vielmehr der eigentlichen Entdeckung des hier besprochenen merkwürdigen Processes vorher) deren flammenloses Licht sich zu einer, mit der geringsten Feuersgefahr verknüpften, Beleuchtung, insbesondere zu Nachtlampen, ungemein gut zu eignen schien; der starke widerliche, leicht heftige Kopfschmerzen erregende und unfehlbar der Gesundheit nachtheilige, Geruch, welche die dabei entwickelten Dämpfe in den Gemächern verbreiteten, in welchen diese Lampen aufgestellt wurden, hat sich aber der daurenden Einfüh-

rung dieser eben so netten als einfachen Apparate im gewöhnlichen Leben widersetzt. Indessen liegt es sehr nahe, dieselben dadurch wieder zu Ehren zu bringen, daſs man, wo möglich, durch Condensation jener übelriechenden Dämpfe, das Hinderniſs aus dem Wege zu räumen sucht, welches ihrer allgemeineren Anwendung im Wege steht. Eine solche Vorrichtung ist im nachfolgenden, aus einem Briefe an Herrn Professor *Jameson* im *Edinb. new philos. Journ.* (Jan. — März 1831. S. 359—360) entlehnten Aufsatze beschrieben und durch Zeichnungen versinnlicht worden, welche auf der, zum vorigen Bande des neuen Jahrbuches gehörigen, 2ten Kupfertafel Fig. 4 und 5 nachgesehen werden können.

Beschreibung einer Platinlampe,

von

George Merryweather, Esq. of Whitby.

„Der untere Theil der Lampe (Fig. 4) ist aus Zinn gefertigt und bildet den Weingeist-Behälter, der groſs genug ist, um ein ganzes Quart Alkohol fassen zu können; der Boden desselben ist innen concav, damit der Baumwollen-Docht auch den letzten Tropfen des Weingeistes aufzusaugen vermöge. Nachdem man den Docht (*D*) an der Spitze kranzförmig ausgebreitet hat, steckt man ein kleines Gehäuse von Platindraht, welches *ein* Stück Platinschwamm (*C*) enthält, so in die Mitte des Dochtes ein, daſs es denselben beinahe berührt, ohne indeſs wirklich damit in Berührung zu kommen. Nachdem der Behälter mit Alkohol gefüllt worden, wird der Docht angezündet, und eine Minute nachher, wenn der Platinschwamm glüht, wird die Flamme rasch wieder ausgeblasen und die Glasdecke

(*B*) unmittelbar nachher über das Platin gestürzt. *)
Ohne weitere Sorgfalt oder Aufmerksamkeit zu bedürfen, wird das Platin 13 bis 14 Tage und Nächte hindurch fortglühen. Ein ähnlicher Apparat ist während dieses Zeitraums im hiesigen Universitätsgebäude glühend erhalten worden. Wenn eine Heberröhre mit einem (eine hinlängliche Menge Alkohols enthaltenden) Behälter und mit dem Boden des Weingeistbehälters der Lampe verbunden wird, so stehe ich nicht an zu behaupten, daſs die Platinkugel Jahre lang fortglühen werde, da der Platinschwamm nicht im Geringsten beschädigt zu werden scheint, wenn man ihn beständig im glühenden Zustand erhält."

„Ich habe eine ähnliche Lampe in kleinerem Maſsstabe construirt, welche 8 bis 10 Stunden lang fortglühet; diese gewährt eine hinreichende Menge Licht, um das Zifferblatt einer Uhr in der Dunkelheit der Nacht zu erkennen. Sie verursacht keine Belästigung durch einen Lichtschein. Wenn man Licht braucht, darf man die Glasdecke nur aufheben und das Platin leise mit einem Zündhölzchen von chlorsaurem Kali berühren, um dasselbe augenblicklich zu entzünden; und es dient dieser Lampe zu nicht geringer Empfehlung, daſs auch nicht die geringste Feuersgefahr dabei zu fürchten ist."

„Gegen diese Art von Lampen sind zwei abschreckende Einwürfe gemacht worden: die Kosten des Alkohols und der Geruch, welcher sich in dem Gemache verbreitet, wo sie aufgestellt ist. Als Mittel zur Beseitigung des erstern habe ich durch Versuche gefun-

---

*) *A* bezeichnet den Dampfausführungskanal der Glasdecke; *C* den Zutritt der Luft vermittelnde Löcher.

den, dafs gleiche Theile Alkohol und Branntwein (*whisky*) ihren Zweck eben so gut erfüllen, als reiner Alkohol; und selbst mit $\frac{1}{3}$ Alkohol und $\frac{2}{3}$ Branntwein geht es noch recht gut, und nach meiner Berechnung machen dann 8 Stunden *einen* Pence Unkosten. Als Mittel zur Beseitigung des zweiten Einwurfes habe ich eine Vorrichtung zur Condensirung des Dampfes ersonnen, von welchem ich gleichfalls eine Zeichnung entworfen habe. (Fig. 5.) Damit man seine Einrichtung leichter verstehen möge, habe ich ihn durchsichtig dargestellt, aber in der That ist er von Zinn und wird an einem Nagel in der Wand (*G*) aufgehängt. Der gläserne Dampfkanal der Lampendecke wird in die zinnerne Röhre des Condensators eingefügt, der den starken Geruch des Dampfes vollkommen vernichten wird. Die condensirte Flüssigkeit wird durch den Hahn an der einen Seite des Condensators abgelassen, und man wird finden, dafs sie aus einem Gemische von Wasser, Essigsäure und einigen anderen Ingredientien, welche sie dem Platin verdankt, besteht."

„Noch kann hinzugefügt werden, dafs diese Lampe in allen Bergwerken sich sehr nützlich erweisen dürfte als ein immerwährendes Licht, auf welches man sich verlassen kann, wenn der Behälter nur von Zeit zu Zeit wieder gefüllt wird."

Edinburgh, am 5ten März 1831.

Viel gröfser und ungleich schwieriger zu beseitigen, sind aber die Hindernisse, welche den Versuchen, diesen Procefs zur Essigsäure-Erzeugung *im Grofsen* zu benützen, in den Weg treten; und schon

der einzige Umstand, dafs die Essigsäure um so mehr mit fremdartigen Substanzen verunreinigt wird, je mehr man den Procefs beschleunigt, so dafs das feinzertheilte metallische Platin (wie in den Glühlampen) beständig im Glühen erhalten wird, und dafs, wenn man den Procefs so verlangsamt, dafs das Glühen ganz vermieden wird, die Wirkung des Platins bald aufhört, und die dabei erzeugte Essigsäure dennoch keinesweges rein ist, erregt wenig Hoffnungen zu einem günstigen Erfolge.

In der That lieferten alle Versuche, welche der Unterzeichnete in dieser Beziehung schon seit Jahren angestellt hat, so sehr diese auch vervielfältigt und auf das Mannigfachste abgeändert wurden, nie eine reine Essigsäure. So lange Alkoholdampf im Ueberschusse vorhanden ist, bildet sich Essigäther (was mit den Ansichten von *Dumas* und *Boullay* über die zusammengesetzten Aetherarten offenbar sehr gut zusammenstimmt) und auch die gelbe oder braungelbe Substanz, auf welche *Liebig* wiederholt aufmerksam gemacht hat,*) ist seiner Beobachtung bei diesen Versuchen nicht entgangen. Herr Professor *Liebig* ist geneigt, diese Substanz für analog mit derjenigen zu erklären, welche sich aus *Döbereiner's* Sauerstoffäther durch Kali abscheiden läfst, die *Döbereiner* bekanntlich unter dem Namen des Harzes aus dem Sauerstoffäther beschrieben hat. Wahrscheinlich dieselbe Substanz schied *Liebig* auch aus dem schweren Salzäther ab, wie früherhin bereits *Duflos* aus demselben Präparat, aus dem versüfsten Salzgeist und dem rohen Aether, so wie aus dem Sal-

*) *Poggendorff's* Ann. (XVII. 106 u. 110) und neuerlichst in *Geiger's* und *Liebig's* Magazin (April 1831).

peteräther, welcher bekanntlich oft ganz gelb davon gefärbt zu seyn pflegt. Auch durch Behandlung des Alkohols mit kaustischem Kali erhält man bekanntlich eine braungelbe harzähnliche Substanz, und ebenso pflegt die künstliche Ameisensäure eine braungelbe Substanz in sehr geringer Menge zu enthalten, welche sich durch Alkalien abscheiden läfst. Eine vergleichende Untersuchung dieser Körper wäre der darauf verwandten Mühe wohl werth. Herr Professor *Liebig* scheint geneigt, die Entstehung jenes Körpers jederzeit von einem Gehalt an Sauerstoffäther abzuleiten, der mit Unrecht, und nur auf einige unzuverlässige und oberflächliche Versuche gestützt, von einigen französischen Chemikern aus der Reihe der Aetherarten ausgestrichen und blofs für einen an Weinöl (das jedoch unter den Umständen seiner Bildung kaum entstehen könne) ungemein reichen gewöhnlichen Aether gehalten worden sey.

In der That hat *Duflos* bereits durch Versuche die Unrichtigkeit dieser Angabe jener französischen Chemiker nachgewiesen, *) und da er bei demselben Processe, nach dem verschiedenen Verhältnisse der Ingredientien, bald Sauerstoffäther, bald Essigäther oder reine Essigsäure, durch Zerlegung des Sauerstoffäthers mit Kali aber immer essigsaures Kali neben jener harzigen Substanz erhielt: so hielt er den Sauerstoffäther für eine Modification des gewöhnlichen Essigäthers, welche sich zu demselben ähnlich wie der schwere Salzäther zum leichten verhalte, mithin durch einen geringern Gehalt an Wasserstoff vom gewöhnli-

*) *Kastner's* Archiv XIV. 308.

chen Essigäther sich unterscheide. Defshalb schlug *Duflos* vor, den letztern mit dem Namen des *leichten*, den Sauerstoffäther aber mit dem Namen des *schweren Essigäthers* zu bezeichnen. *) Da *C. G. Gmelin* gezeigt hat, dafs man durch Destillation von Weingeist mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure Ameisensäure erhalte: so könnte man leicht auf den Gedanken gerathen, Sauerstoffäther und Ameisenäther seyen nur verchiedene Namen für ein und dasselbe Product; auch die von *Duflos* ausgesprochene Ansicht würde damit in gewisser Beziehung keinesweges im Widerspruche stehen, aber die Eigenschaften und das Verhalten dieser beiden Aetherarten, so weit sie gegenwärtig bekannt sind, beweisen, wie es scheint, die Verschiedenheit derselben. Weitere Versuche werden Entscheidung bringen. Wie dem aber auch sey, so ist wenigstens so viel gewifs, dafs bei allen diesen Processen Oxydation und Deshydrogenation des Alkohols in ähnlicher Weise Statt finde, wie bei der Essigsäure-Erzeugung aus dem Alkohol vermittelst des metallischen Platins, und dafs, wie deutlich genug schon aus dem bisher Angeführten hervorgeht, bei der Oxydation des Alkohols durch Hyperoxyde oder Metallsäuren die Natur des Productes von dem Verhältnisse der Ingredientien sehr abhängig erscheint, was indefs in gewisser Beziehung nicht minder für die Wirkung des Platins gelten möchte. — Stoff genug zu neuen Untersuchungen.

Für den hier zunächst besprochenen Zweck aber ist es vor Allem nöthig, die durch Wirkung des Pla-

*) A. a. O. S. 311 Anm.

tins erzeugte unreine Essigsäure, die man zum Theil wohl auch mit den Namen der *Lampensäure* und des *Lampenessigs* zu bezeichnen beliebt hat, einer genaueren Analyse zu unterwerfen, um darüber entscheiden zu können, ob dieser Procefs sich vielleicht so leiten lasse, dafs er technisch vortheilhaft zur Darstellung der Essigsäure zu benützen sey, was, wie die Sachen gegenwärtig stehen, nicht der Fall zu seyn scheint, obwohl sich der Unterzeichnete gern bescheidet, dafs andere Chemiker bereits im Besitze von, zúr Erreichung dieses Zweckes erforderlichen, Handgriffen seyn können, deren Nichtkenntnifs Veranlassung war, dafs seine Versuche ohne Erfolg geblieben sind.

Indefs ist man auch noch im Besitz anderer Hülfsmittel, welche vielleicht sicherer und vortheilhafter zu demselben Ziele führen, als das Platin. Ich habe hierbei nicht etwa die interessanten Erfahrungen neuester Zeit von *Sérullas* im Sinne, aus welchen hervorgeht, dafs auch Chlorsäure und Bromsäure den Alkohol in Essigsäure umwandeln, *) weil diese Entdeckung, aus nahe liegenden Gründen, lediglich wissenschaftlichen Werth zu haben, aber keiner technischen Anwendung fähig zu seyn scheint. Vielmehr ziele ich auf die vorhin angeführten, von *Duflos* ermittelten Thatsachen, dafs man durch Destillation des Alkohols mit Hyperoxyden oder mit gewissen metallsauren Salzen und Schwefelsäure, bei einem gewissen Verhältnisse der Ingredientien, auch reine Essigsäure erhalten könne. Vorzüglich würde sich die Anwendung des chromsau-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XLV. 203 ff. und daraus in *Poggendorff's* Ann. XX. 591.

ren Kalis dazu empfehlen; Manganhyperoxyd wirkt zu langsam, mangansaure Salze liefern kein nutzbares Nebenproduct, während die Rückstände von der Destillation mit chromsauren Kali zur Darstellung des Chromgrüns und anderer Chrompräparate verwandt werden könnten, wenn man es nicht vorzieht, von Neuem chromsaures Kali daraus zu bereiten. *) Es sollen im pharmaceutischen Institute noch einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt und deren Erfolg zu seiner Zeit im Jahrbuche mitgetheilt werden. Im günstigsten Falle, wenn auch wirklich ganz reine Essigsäure in dieser Weise dargestellt werden könnte, wird es allerdings immer noch darauf ankommen, ob die Kosten des Materials und der Bearbeitung nicht am Ende die pecuniären Vortheile der schnelleren Production einer concentrirten Essigsäure überwiegen, da sie zu technischen und ökonomischen Zwecken doch meistens nur im verdünnten Zustand angewandt zu werden pflegt, und die Handgriffe bei der gewöhnlichen Essigbereitung in neuerer Zeit (insbesondere durch *Kastner's* Gradirung) so sehr vervollkommnet worden sind.

II. *Ueber die Verschiedenheiten des Chlor- und des schweren Salzäthers.*

Da Herr Professor *Zeise* §. 42. (S. 130) seiner ersten Abhandlung bei *Morin's* Untersuchungen über den Chloräther, oder das Oel des ölerzeugenden Gases, und über den schweren Salzäther (welche beide nach dem-

*) Die erhitzte Mischung von chromsaurem Kali und Alkohol liefert auch eine sehr schöne grüne Tinte, wie *Duflos* an einem andern Orte bereits bemerkt hat.

selben vollkommen gleich zusammengesetzt seyn sollen) verweilt: so wird es hier an seiner Stelle seyn, noch hinzuzufügen, daſs die eben angeführten Bemerkungen *Liebig's* zum Theil aus einer, neuerlich a. a. O. publicirten, Prüfung der Angaben *Morin's*, welche jener ausgezeichnete deutsche Chemiker vor Kurzem angestellt hat, entlehnt worden sind. Herr Prof. *Liebig* macht in seinem Aufsatz aber nicht nur auf die Unzuverlässigkeit der Versuche *Morin's* und die Unhaltbarkeit der Resultate, welche er daraus hergeleitet hat, aufmerksam, sondern theilt zugleich auch noch einige directe Versuche mit, deren Resultate, wie sich erwarten lieſs, mit *Morin's* Angaben im gröſsten Widerspruche stehen.

Nicht blos durch mehrere physische Eigenschaften unterscheiden sich beide Aetherarten, sondern besonders auffallend, wie schon *Robiquet* und *Colin* beobachtet haben, durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Vitriolöl, von welchem nur der schwere Salzäther verkohlt wird, während der Chloräther, selbst in gelinder Wärme, ohne zersetzt zu werden, sich davon abdestilliren läſst. Und schon dieses Verhalten spricht zugleich auch offenbar gegen die von *Morin* angegebene Zusammensetzung des Chloräthers aus Chlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoff. Herr Professor *Liebig* überzeugte sich ferner noch durch directe Versuche, daſs, wenn man Chlorkohlenwasserstoff tropfenweis in kochendes Vitriolöl fallen läſst, keine Spur Chlorkohlenstoff dabei ausgeschieden, wohl aber eine groſse Menge Chlorkalium erzeugt werde, wenn man denselben Körper durch wässeriges Kali zersetzt, wovon

der Chlorkohlenstoff bekanntlich nicht verändert wird. Durch Aetzkali gereinigtes ölbildendes Gas und durch chlorigsauren Kalk oder durch Waschen mit Wasser gereinigtes Chlorgas, (welche Reinigungen Herr *Morin* ganz unterlassen zu haben scheint) verdichten sich zudem, nach *Liebig's* neueren Versuchen, übereinstimmend mit früheren Erfahrungen, in gleichen Volumen, über Wasser, zu Chloräther oder zu Oel des ölerzeugenden Gases, ohne dafs das Wasser dabei bedeutend sauer wird; nur ein Ueberschufs von Chlor säuert das Wasser merklich, wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theiles vom Chloräther. Eine sehr geringe Menge Säure, welche das Wasser auch im erstern Falle wohl zu enthalten pflege, rührt wohl von etwas, dem ölbildenden Gase beigemengten und demselben sehr schwierig entziehbaren, unzersetzten Alkohol- oder Aetherdampf her. — Dagegen fand *Liebig*, dafs absoluter Alkohol, wenn man fortwährend Chlorgas darin einstreichen läfst, unter Entwickelung eines dem Chlorgas entsprechenden Volums von Salzsäuregas, fast vollständig in schweren Salzäther, und zwar zu einem dem angewandten Alkohol beinahe ganz gleichen Volume desselben, umgewandelt werden könne. Dieser Aether wird aber beim Waschen mit Wasser bis auf etwa den 8ten Theil nicht sowohl aufgelöst, als vielmehr zersetzt, indem das Waschwasser keinen Salzäther enthält, sondern, aufser freier Salzsäure, (wie beim Salpeteräther der Fall) Sauerstoffäther, durch dessen Zersetzung mit Kali Essigsäure und jener braungelbe harzartige Körper, von welchem oben die Rede war, (beide an Kali gebunden und durch Säuren davon abscheidbar) erzeugt

werden. Herr Professor *Liebig* ist der Meinung, dafs die Essigsäure, welche *Pfaff* bei Darstellung des schweren Salzäthers bemerkt hat,*) auch erst durch Einwirkung des Kalis erzeugt worden sey, gleichzeitig mit einer extractiven Materie, welche *Pfaff* nicht genauer untersucht hat, die aber sehr wahrscheinlich identisch ist mit der vielbesprochenen braungelben harzartigen Substanz aus dem Sauerstoffäther. Auf diesem Gehalt an Sauerstoffäther beruht, nach *Liebig's* Meinung, gröfstentheils die Verschiedenheit des schweren Salzäthers vom Chloräther. Und sind auch wiederholte und umfassendere, mehr in das Einzelne gehende, Untersuchungen sehr wünschenswerth, um gar manche Dunkelheiten, welche uns hier noch nicht ganz zur Klarheit kommen lassen, zu zerstreuen: so ist doch so viel gewifs, dafs *Morin's* Angaben thatsächlich kein Zutrauen verdienen, vielmehr geradezu als unrichtig betrachtet werden müssen, was sich ohnehin schon aus *Gay-Lussac's* Versuchen über die Dichtigkeit der Dämpfe des Chlorkohlenwasserstoffs und aus *Mitscherlich's* Beobachtung über Zerlegung desselben mit Wasser im Sonnenlichte, wobei er in Salzsäure und Essigäther zerfällt, ($Cl^2 C^2 H^4 + H^2 O = Cl^2 H^2 + C^2 H^4 O$) mit einiger Gewifsheit vorhersagen liefs. Manche interessante Combinationen liefsen sich hierbei noch machen, wodurch indefs künftigen Untersuchungen nicht vorgegriffen werden soll, da sie ohne diese doch keine Entscheidung gewähren können. *Schw.-Sdl.*

*) Jahrb. XXV. 204.

Zur Elektricitäts-Lehre.

1. *Versuche über den elektrischen Zustand der geschlossenen einfachen galvanischen Kette und daran geknüpfte Beleuchtung einiger dunkler Stellen in der Lehre vom Galvanismus,*

von

G. S. Ohm.

(Fortsetzung der S. 1 ff. im vorliegenden Bande begonnenen Abhandlung.)

Vorstehende Versuche verbreiten über die Vertheilungsweise der Elektricität in einer geschlossenen galvanischen Kette volles Licht und sind schon darum für die Theorie galvanischer Erscheinungen von großer Wichtigkeit; aber auch außerdem bieten sie noch eine zweite Seite dar, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen verdient. Sie zeigen nämlich auf eine ganz bestimmte Weise an, daß das Elektrometer bei den meisten, zur Begründung von theoretischen Ansichten unternommenen, Untersuchungen mit dem größten Vortheile zu Rathe gezogen werden und oft dazu dienen kann, Fragen zu entscheiden, deren Beantwortung auf jedem andern Wege nur ungleich schwieriger geschehen kann. Ich zweifle nicht daran, daß eine fleißigere Zuziehung dieses Instrumentes zu den Versuchen die vielen Widersprüche und Meinungsverschiedenheiten aus dem Gebiete des Galvanismus mit

Leichtigkeit vertreiben wird, worüber *Fechner* in der Vorrede zu dem dritten Bande der neuesten Uebersetzung von *Biot's* Physik (pag. VIII) sich so vernehmen läfst: „In der That, es herrscht noch in keinem Zweige der Physik, selbst nach allem, was in den letzten Jahren für die Fortschritte des Galvanismus geschehen ist, so viel Unsicherheit und Widerstreit der Meinungen über die wesentlichsten, ja ersten Grundprincipien, als eben in dieser Lehre, so dafs kaum ein Physiker ist, der nicht in mehrern wichtigen Puncten von dem andern abwiche. Ja, man möchte fast fragen, ob nicht die Erfindung des Multiplicators noch mehr zur Verwirrung, als zur Bereicherung dieser Lehre beigetragen habe; mindestens ist die Divergenz der Ansichten seitdem um ein gutes Theil gewachsen." Welche Widersprüche hier gemeint seyen, darüber spricht sich die Note auf derselben Seite folgender Mafsen aus: „Nach *Becquerel* findet namhafte Elektricitätsentwickelung bei Berührung fester und flüssiger sowohl, als flüssiger und flüssiger Körper Statt, mag die Wirkung mit oder nicht mit chemischer Wirkung begleitet seyn, nur dafs nach ihm der elektrische Effect in diesen beiden Fällen entgegengesetzt ist. — Nach *Davy* findet zwar auch Elektricitätsentwickelung bei Berührung fester mit flüssigen Körpern, aber keine merkliche bei Berührung flüssiger mit flüssigen Körpern Statt, wenigstens nicht, wofern chemische Wirkung bei ihr erfolgt, nnd überhaupt ist nach ihm chemische Wirkung von keiner Elektricitätsentwickelung begleitet, wo vielmehr alle Elektricität sich neutralisirt. — Nach *Walker* soll durch Berührung eines festen Leiters mit einem flüssigen gar keine

wahrnehmbar zu machende Elektricität rege werden und auch nach ihm die chemische Wirkung von keiner elektrischen begleitet seyn; doch aber bei Berührung flüssiger Körper mit flüssigen sehr namhafte Elektricitätsentwickelung erfolgen, von der er bei geschlossenen Ketten aus flüssigen und einem festen Leiter den ganzen Effect der Strömung abhängig macht, während ihn gerade *Davy* vernachlässigt. — Nach *de la Rive* hängt alle Strömung, ja selbst der elektroskopische Galvanismus von chemischer Einwirkung der Flüssigkeiten oder der Luft auf die Metalle ab. — *Nobili* andererseits macht alle Ketten zu thermoëlektrischen. — u. s. f." Der Gewinn, welchen die Wissenschaft von dem Verschwinden so starker Gegensätze, wodurch eine regere Theilnahme an der Sache nicht eben befördert werden zu können scheint, sich versprechen darf, wird mich entschuldigen, dafs ich mich bei ihnen noch eine kleine Weile aufhalte.

Es ist zuvörderst nicht zu leugnen, dafs die meisten der aufgeführten Meinungsverschiedenheiten durch Beobachtungen an dem Multiplicator veranlafst worden sind, und bei einigem Nachdenken wird man auch in der Natur dieses Instruments eine Ursache dafür aufzufinden im Stande seyn. Der Multiplicator ist sowohl wegen seiner leichten Behandlung, als auch wegen seiner lauten Sprache ein eminentes Mittel zur Entdeckung von wirkenden und die Wirkung verändernden Ursachen, aber er giebt seiner Natur nach in der Regel nur eine summarische Anzeige von dem Vorgefallenen, und läfst uns fast ganz in Ungewifsheit hinsichtlich des einem jeden einzelnen Gliede beizulegenden

Antheils an der ganzen Wirkung; er pflegt in das von ihm zu verkündende Resultat das Wo und Wie der einzelnen Veranlassungen dazu nicht aufzunehmen. Daher kommt es, dafs die verschiedenen Beobachter über dieses Wo und Wie häufig so ganz verschiedener Meinung werden. Denn, genau genommen, bleibt es der Willkür eines Jeden überlassen, sich diese beiden Dinge noch ganz beliebig zu dem gegebenen Resultate hinzuzudenken; darum greift denn auch Jeder immer gerade nur nach denen, die sein Auge am meisten auf sich zu ziehen geeignet sind. Gänzlich verschieden vom Multiplicator ist in der Art seiner Anzeigen das Elektrometer; es hält immer nur einzelne Stellen der Kette fest und ist daher ganz dazu gemacht, den Hergang der Wirkung an jeder einzelnen Stelle insbesondere zu erforschen. Die gleichzeitige Anwendung beider Instrumente kann daher einer *vollständigen* Erkenntnifs einer jeden besondern galvanischen Erscheinung kein anderes Hindernifs in den Weg legen, als das, was in der Grenze der Empfindlichkeit eines jeden Instruments einen sehr natürlichen Grund findet. Zur Erläuterung dieser Behauptung werde ich nun ein Beispiel anführen.

Gesetzt, man wollte sich, hinsichtlich der zwischen *Becquerel*, *Davy* und *Walker* Statt findenden Differenz, über die Erregbarkeit fester und flüssiger Körper unter einander Licht verschaffen: so würde man, beide Instrumente zugleich benützend, ungefähr so zu Werke gehen müssen. Nachdem die in einem Glasgefäfse befindliche starke Säure und die in einem andern nebenstehenden Glasgefäfse befindliche starke Kalilö-

sung unter einander durch Asbest oder sonst wie in blos leitende Gemeinschaft gebracht und in jedes Gefäfs eine Platinplatte eingetaucht worden ist, wird, noch ehe diese Platinplatten mit den Enden des Multiplicatordrahts in metallische Berührung gekommen sind, der elektrische Zustand dieser Vorrichtung am Elektrometer geprüft und gefunden, dafs von der Säure zu der in ihr befindlichen Platinplatte eine starke positive Spannung, von der Aetzkalilösung zu der darin befindlichen Platinplatte eine starke negative Spannung, von der Säure zum Kali keine irgend mit Bestimmtheit sich zu erkennen gebende Spannung wahrzunehmen ist. Nun wird der Multiplicator mit den beiden Platinplatten in Verbindung gebracht, und es entsteht eine starke Ablenkung der Magnetnadel nach derselben Seite, wie es jenen Spannungen gemäfs vorauszusehen war. Zugleich aber nimmt man wahr, dafs die Einwirkung des Multiplicators auf die Magnetnadel schnell abnimmt und bald so gut wie ganz verschwunden ist, und nun zeigt auch eine wiederholte Anwendung des Elektrometers nirgends eine fühlbare Spannung mehr an, so lange die Kette geschlossen bleibt; öffnet man aber die Kette, so stellen sich die vorigen Spannungen bald wieder ein, und es läfst sich so der beschriebene Kreislauf der Erscheinungen mehrmals aufs Neue wiederholen. Diese Wahrnehmungen unterstützen einander gegenseitig so vollständig, dafs der Beobachter nicht umhin kann, die Hauptursache aller dieser Erscheinungen in die Berührung des Metalls mit den beiden Flüssigkeiten zu legen, und zugleich den Akt der Kettenwirkung als noch fortbestehend anzusehen, so lange die Kette geschlos-

sen bleibt, wenngleich der Multiplicator kaum eine Spur davon mehr zu erkennen giebt, weil er wahrnimmt, dafs während des Geschlossenseyns die Säure abgehalten wird als Säure, und das Kali als Kali auf das Metall zu wirken, die einem jeden dieser Stoffe eigenthümliche Wirkung nach dem Oeffnen der Kette aber wieder zum Vorschein kommt. Daraus, dafs er weder vor, noch nach dem Schliefsen der Kette eine merkliche Erregung zwischen der Säure und dem Kali am Elektrometer aufgefunden hat, wird er zu folgern berechtigt seyn, dafs die Berührung zwischen den beiden Flüssigkeiten keinen oder höchstens nur einen sehr geringen Antheil an der ganzen Wirkung gehabt haben könne, der dann freilich bei der heutigen Empfindlichkeit unserer Elektrometer nicht anders als am Multiplicator sich weiter verfolgen liefse.

Sieht man noch, wodurch *Walker* sich verleiten liefs, die elektrische Erregung zwischen einem flüssigen und einem festen Körper abzuleugnen: so wird man finden, dafs nicht die Versuche, sondern ein in sie hineingelegter, unstatthafter Schlufs ihn dazu bewogen haben. Die eigenen Worte dieses sinnigen Experimentators sind folgende: *) „Aus den vorigen Versuchen folgt, — — — dafs ein fester Leiter durch blose Berührung mit einem flüssigen Erreger nicht elektrisch (also Platina durch blose Berührung mit Alkali nicht negativ, und durch blose Berührung mit Säure nicht positiv, wie Herr *Becquerel* angiebt,) werden könne, weil sonst nicht begreifbar ist, warum in Versuch 7. keine elektrische Spannung Statt fand, da durch

*) *Poggendorff's* Ann. B. 4. S. 316.

den verbindenden Platindraht den, in den Flüssigkeiten erregten, Elektricitäten zur Ausgleichung Gelegenheit gegeben war, so daſs die in dem, mit Säure und Alkali in Berührung stehenden, Platin erregte positive und negative Elektricität durch den Multiplicator hätte ungehindert strömen können.“ Der hier angezogene Versuch 7 ist aber folgender: Füllt man zwei Gläser, das eine *A* mit einer Lösung von Aetzkali, das andere *B* mit Säure, verbindet *A* und *B* unter einander durch einen vollkommen trockenen Platindraht, so bemerkt man, wenn man Platinstäbe oder Graphytstangen in beide Gläser eintaucht und mit den Enddrähten des Multiplicators verbindet, keine Wirkung. Offenbar hat aber *Walker* hierbei übersehen, daſs keine Wirkung bei dem so angestellten Versuch eintreten kann, selbst wenn die elektrischen Erregungen zwischen Platin und Säure oder Alkali noch so groſs wären, indem diese Erregungen in der Säure sowohl als im Alkali von beiden Seiten her völlig gleich und entgegengesetzt wirken und daher zu keiner Strömung Anlaſs geben können; und in der That zeigt das Elektrometer starke, aber gleiche Spannungen an von der Flüssigkeit zum verbindenden Platindraht und zum eingesenkten Platinstab. Ist die hier gemachte Berichtigung geschehen, so sagen aber die trefflich gehaltenen Versuche *Walker's*, im Einklange mit den *Davy*'schen, einstimmig gegen *Becquerel* aus, daſs zur Hervorbringung eines Stromes die Berührung zweier differenter Flüssigkeiten mit dem einen Metall durchaus erforderlich sey, daſs es aber übrigens für den Erfolg, seiner Art nach, völlig gleichgültig ist, ob diese beiden Flüs-

sigkeiten einander unmittelbar berühren, oder ob sie mittelst einer dritten Flüssigkeit unter einander zusammenhangen. Da nun die grofse Empfindlichkeit des bei *Walker's* Versuchen gebrauchten Multiplicators von ihm selbst durch mehrere specielle Angaben hinreichend nachgewiesen worden ist; da ferner von demselben Experimentator mehrere, an sich leicht zu übersehende, Umstände erkannt und vermieden worden sind, die da eine Wirkung zum Vorschein kommen lassen, wo bei voller Reinheit des Versuches keine wahrgenommen wird; endlich weil von *Walker* die Zuverlässigkeit des von *Becquerel* eingehaltenen Verfahrens bei seinen hierher gehörigen Versuchen durch Hervorhebung eines sehr bedeutsamen Umstandes *) gerechtem Zweifel unterworfen worden ist: so halte ich dafür, dafs eine sichtende Kritik, so lange, bis neue und beredtere Versuche, den Gegenstand in volles Licht zu setzen, vorhanden seyn werden, den Satz in Schutz nehmen müsse: *dafs durch die Berührung von Flüssigkeiten unter einander, sie mögen chemisch auf einander einwirken oder nicht, keine elektrische Erregung zu Stande kommt.* Es ist diefs freilich ein Resultat, wogegen sich der natürliche Sinn gewissermafsen sträubt; allein es kann diese Erscheinung in folgendem Umstand ihren Grund haben. Die Spannung, welche *neutrale* Flüssigkeiten mit Metallen eingehen, ist, *wenn beide nicht chemisch auf einander einwirken*, so sehr geringe, und dabei ist mit verschiedenen Metallen eine Abstufung so wenig zu bemerken, dafs man geneigt wird, jenen Flüssigkeiten, als solchen, alles Vermö-

*) A. a. O. S. 456.

gen, eine Spannung zu bewirken, abzusprechen, und die Spuren, welche man zuweilen, jedoch nicht immer in derselben Weise entdeckt, auf zufällig hinzutretende Störungen zu schieben. Sollte sich diese hier blos muthmaſslich vorgebrachte Ansicht späterhin völlig rechtfertigen lassen: so wäre damit zugleich auch die Begründung des obigen Satzes in gewisser Weite geschehen; es kann nämlich dann zwischen einer flüssigen Säure und einem flüssigen Kali deſswegen keine elektrische Erregung eintreten, weil im Augenblicke der gegenseitigen Berührung nothwendig eine Schicht ihrer neutralen Verbindung sich zwischen beide legt, und so, nach *Davy's* Ansicht, die Spannung beider in ihrer chemischen Vereinigung immer sogleich wieder untergeht.

Mehr noch als der eben behandelte Gegenstand verdient die sogenannte chemische Theorie der galvanischen Kette eine sorgfältige und ausführliche Prüfung. Der groſse und zuweilen höchst überraschende Einfluſs, den ein in der Kette von selbst eintretender oder erst künstlich hervorgerufener chemischer Proceſs auf die Art und Gröſse ihrer Wirkung äuſsert, zieht den Beobachter gleichsam mit Gewalt zu der Ansicht hin, daſs der chemische Proceſs als die Grundursache aller galvanischen Thätigkeit anzusehen sey; auch finden wir in der That, daſs von der Entdeckung der *Volta*'ischen Säule an fast alle späteren Beobachter sich mehr oder weniger zu jener Ansicht hingeneigt und kürzere oder längere Zeit bei ihr verweilt haben. Die genaue Kenntniſs des elektrischen Zustandes einer geschlossenen Kette scheint völlig geeignet zu seyn,

den hier angeregten Streitpunct, welcher bis jetzt noch immer Stimmen für und wider sich gefunden hat, zu seiner endlichen und unwiderruflichen Entscheidung zu führen. Schon die bisher beschriebenen Erscheinungen, welche die geschlossene Kette am Elektrometer zeigt, erheben sich mit Macht gegen die Annahme der galvanischen Erregung durch den chemischen Procefs; denn die beim reinen Wasser von beiden Seiten der Metalle völlig symmetrisch auftretenden elektrischen Erscheinungen, und noch mehr die bei der Salzauflösung wahrgenommene Unterbrechung der elektrischen Continuität zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit scheinen mit jener Annahme durchaus unverträglich zu seyn. Selbst eine Berufung auf die bekannte Unwirksamkeit solcher Ketten, in welchen keines der beiden Metalle von der Flüssigkeit chemisch angegriffen wird, kann jener Annahme in Zukunft nicht mehr zu Statten kommen, nachdem ich in meiner Abhandlung über die Natur der unipolaren Leiter nachgewiesen habe, dafs jene Unwirksamkeit blos scheinbar ist, indem im ersten Augenblicke der Bildung der Kette allerdings eine starke, am Multiplicator wahrnehmbare, Wirkung eintritt, die zwar äufserst schnell fast bis zum Verlöschen sinkt, deren erregende Ursache aber selbst auf diesem Puncte durch das Elektrometer sich unzweideutig als noch fortbestehend nachweisen läfst. Es war anfänglich meine Absicht, hier jede einzelne, von den Verfechtern der chemischen Theorie, als ihrer Ansicht günstig, vorgebrachte Thatsache an der Hand des Elektrometers weiter zu verfolgen, auf solche Weise die Stelle in der Kette aufzusuchen, wo eine ungewöhnli-

che Abänderung der Erscheinung eingetreten ist, und die Unverträglichkeit der, aus der Art dieser Veränderung sich ergebenden, Folgerungen mit der Annahme einer unmittelbar im chemischen Processe gegründeten Erregung umständlich darzulegen; allein ich wurde unterweges von diesem Vorsatze, nicht sowohl durch die Weitläufigkeit seiner Ausführung, sondern durch eine Betrachtung ganz anderer Art wieder abgelenkt. Es setzte sich nämlich nach und nach in mir die Ueberzeugung fest, dafs, nachdem Männer wie *Parrot, Ritter, Jäger, Davy, Berzelius* und *de la Rive* diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit geschenkt haben, ohne dafs dadurch ein völlig bestimmtes Endresultat herbeigeführt worden wäre, so dürfte man den Grund einer solchen Widerspänstigkeit nicht mehr blos in der Sache, sondern vornehmlich in der Art ihrer Behandlung aufzusuchen haben. Defshalb zog ich es vor, vorerst blos die gegenseitige Stellung der Berührungs- und der Oxydationstheorie zu einander scharf zu bezeichnen, und die Puncte klar und deutlich hervorzuheben, auf deren Entscheidung die ganze Untersuchung allein hingerichtet werden mufs, wenn wir nicht befürchten wollen, uns ewig nur im Kreise herumzudrehen. Ich hoffe, so zeigen zu können, dafs schon die blofse Kritik zur Beendigung der Sache fast ganz und gar hinreicht; in jedem Fall aber wird man eingestehen müssen, dafs sie nothwendig einem letzten Angriffe vorausgehen müsse, indem bei dieser Verhandlung Genauigkeit im Experiment und Scharfsinn in der Zusammenstellung sich zuletzt noch überdiefs mit dialektischer Kunst gepaart zu haben scheint. Bei diesem

Vorhaben werde ich vorzugsweise nur die hierher gehörigen Bemühungen *de la Rive's*, als am weitesten ausgebildet und die anderen in sich schließend, im Auge behalten.

Vor Allem verdient in diesem Streite, wie die Akten heute liegen, *ein* Umstand unsere ganze Aufmerksamkeit. *Volta's* Gegner benimmt sich nämlich stets so, als ob im Sinne der Berührungstheorie neben den festen Körpern keine anderen Erreger mehr existiren könnten, d. h. so, als ob nicht auch zwischen flüssigen und festen Körpern eine elektrische Spannung auftreten könnte; dadurch aber wird in den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung noch weit mehr Dunkelheit als Licht gebracht. Es verdient dieser Punct um so mehr recht fest gehalten zu werden, da in den letzten Jahren mehrere vorzügliche Schriftsteller des Auslandes öffentlich erklärt haben, daſs sie durch eine so einseitige Ansicht der *Volta*'ischen Theorie zu Fehlgriffen verleitet worden sind, und also jene viel zu enge Vorstellungsweise ziemlich weit um sich gegriffen zu haben scheint. Mit welchem Unrecht aber dem Urheber der Berührungstheorie eine solche Beschränkung seiner Theorie zur Last gelegt wird, zeigen am besten dessen eigene Versuche über die Spannung zwischen den Metallen und flüssigen Leitern, welche wir von ihm besitzen, und zudem weist er an mehreren Stellen seiner Schriften einen solchen Vorwurf ausdrücklich von sich ab. Wenn *Volta* da, wo er seine Vorstellung über den Hergang der galvanischen Wirkung entwickelt, die zwischen den Metallen und der Flüssigkeit Statt findende Erregung meistens ganz auſser Acht

läfst: so geschah diefs offenbar, und er selber deutet darauf hin, blos in der Absicht, weil so die Erklärung sich von ihrer einfachsten Seite fassen liefs, und weil der damalige Zustand der Wissenschaft die Nothwendigkeit einer zusammengesetztern Darstellungsweise, insofern man nur die damals bekannteren Erscheinungen umfassen wollte, noch nicht so dringend nothwendig machte. Heut zu Tage stehen die Sachen freilich anders, und *Volta* selbst wäre sicherlich der erste, welcher einer gröfsern Vollendung seiner, noch in ihrer Kindheit liegenden, Theorie mit offenen Armen entgegenkäme, die er längst schon in der Ferne geahnt hatte. Das eine eben bezeichnete, von *Volta's* Gegner gemachte, Versehen läfst aber einen grofsen Theil seiner Angriffe wirkungslos vorübergehen. In der That, da in der Regel nur stark differente Flüssigkeiten auf die Metalle eine kräftige, chemische Einwirkung äufsern, und dann meistens ein minder differentes Product erzeugen; da ferner gerade die stark differenten Flüssigkeiten mit Metallen, auf die sie keine chemische Einwirkung haben, starke elektrische Erregungen eingehen, während neutral gewordene Flüssigkeiten die Kraft, eine Spannung mit Metallen zu bewirken, ganz oder doch fast ganz verloren haben, so sieht man ohne grofse Mühe ein, dafs auch im Geiste der Berührungstheorie eine, von der Berührung der Metalle unter einander unabhängige, elektrische Erregung da vorauszusetzen ist, wo zwischen zwei ungleichartige Metalle eine Flüssigkeit sich lagert, von der eines der Metalle angegriffen wird, so wie auch da, wo zwischen gleichartige Metalle zwei verschie-

dene Flüssigkeiten eingeführt werden. Im erstern Falle kann die Differenz zwischen den beiden Erregungen, welche die Metalle mit den Flüssigkeiten eingehen, sogar gröfser werden, als die Erregung, welche durch die Berührung der Metalle unter sich erweckt wird; und da überdiefs diese beiderlei Spannungen ihrer Art nach in keiner nothwendigen Abhängigkeit zu einander stehen, so kann eine Flüssigkeit mit zwei Metallen einen Strom in dieser Richtung hervorrufen, während eine andere Flüssigkeit mit denselben Metallen einen Strom in entgegengesetzter Richtung bewirken kann. Zur Widerlegung der *Volta*'ischen Theorie ist es sonach nicht hinreichend, zu zeigen, dafs chemisch verschieden einwirkende Flüssigkeiten eine Verschiedenheit des elektrischen Stromes nach sich ziehen, denn diefs ist eine eben so natürliche Folge in der Berührungstheorie, wie in irgend einer andern, sondern es bleibt jetzt immer wieder erst noch zu erweisen, dafs diese Verschiedenheit des Stromes nicht blos eine Folge der durch den verschiedenen chemischen Procefs verschieden abgeänderten sich Berührenden ist, oder mit andern Worten, es bleibt nach wie vor noch zu beweisen übrig, dafs jene Verschiedenheit des Stromes *unmittelbar* aus der verschiedenen chemischen Einwirkung hervorgehe, und nicht als *mittelbare* Wirkung, veranlafst durch die aus jener Einwirkung erzeugten neuen Producte, angesehen werden könne. Dieser letztere Beweis, von dem doch die ganze Untersuchung einzig und allein abhängt, ist aber von *de la Rive* nirgends geführt worden, daher haben auch seine, aus der Ungleichheit des Stromes bei ungleicher chemischer

Einwirkung hergeholten, Argumente gegen *Volta's* Ansicht bis jetzt noch die Sache auch nicht um einen Schritt ihrer Entscheidung näher gerückt.*) Eine genaue Untersuchung des elektrischen Zustandes geschlossener Ketten in obiger Art ist sehr geeignet, über den noch unentschiedenen Punct in *de la Rive's* Angriff Aufschlufs zu geben, allein alle bis jetzt von mir hieraus entnommenen Gründe fallen blos für *Volta* günstig aus.

Man kann indessen dieser grofsen Streitfrage noch von einer andern Seite beizukommen suchen. Ist nämlich die blose Berührung der Körper die Grundursache der galvanischen Thätigkeit, so wird allerdings eine, in der Kette auftretende, chemische Veränderung in der Regel eine Aenderung des galvanischen Effectes nach sich ziehen müssen, eben weil dadurch ein Theil der sich Berührenden abgeändert wird, aber die Art der galvanischen Wirkung wird darum doch nicht nothwendig von der Art der chemischen Einwirkung abhängig seyn, weil jene Wirkung nicht lediglich aus den im chemischen Conflicte befindlichen Theilen, sondern zugleich auch noch aus allen übrigen, chemisch unveränderten Theilen hervorgeht; ist hingegen der chemische Procefs die Grundursache aller galvanischen Erscheinungen, so wird die Art der galvanischen Wirkung ganz allein von der Art des chemischen Processes abhängen müssen. Man kann aus diesem Grund obige

*) Hierher sind die meisten in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXVII. und mehrere in derselben Zeitschrift T. XXXIX. von *de la Rive* angeführten Versuche zu ziehen.

Frage auch dadurch zur Entscheidung bringen, daſs man untersucht, ob sich nicht die Existenz von solchen galvanischen Ketten darthun läſst, deren Strom eine *entgegengesetzte* Beziehung zu dem in ihnen auftretenden *gleichartigen* chemischen Proceſs hat, weil dadurch zugleich die directe Abhängigkeit des galvanischen Stromes vom chemischen Proceſs als nicht vorhanden erwiesen wäre. Solcher Beispiele führt *de la Rive* mehrere auf, da indessen alle im Wesentlichen auf dasselbe hinaus laufen, so wird es hier genügen, den zuerst von *Berzelius* angestellten, bekannten Versuch und die Art, wie *de la Rive* mit ihm umgeht, näher in Erwägung zu ziehen. In diesem Versuche werden eine starke Kochsalzlösung und Salpetersäure über einander geschichtet, und die Kette durch Zink und Kupfer geschlossen, von welchen das erstere in die Kochsalzlösung, das andere in die Salpetersäure eingesenkt wird, worauf ein Strom entsteht, der von der Berührungstheorie vorausgesehen wird, der chemischen Theorie hingegen zuwider läuft. Da in der Berührung des Kochsalzes mit der Salpetersäure Salzsäure entbunden und folglich Königswasser gebildet wird, da ferner die chemische Unwirksamkeit der Kochsalzlösung auf die im Versuche dienenden Metalle nicht anzunehmen ist, und aus diesen kleinen Uebelständen Bedenklichkeiten herzuholen sind, die *Volta's* Gegnern feste Puncte liefern könnten, und zum Theil von ihnen wirklich benützt worden sind: so habe ich mich dadurch veranlaſst gesehen, obigen Versuch in folgender, etwas abgeänderten Weise zu wiederholen. In den einen Schenkel einer U-förmig gebogenen Röhre, deren gan-

ze Biegung mit festgestopftem Asbest ausgefüllt worden war, gofs ich so weit verdünnte Salpetersäure, dafs, während das Kupfer sich in ihr auflöste, die Flüssigkeit nicht mehr über die Mündung der Röhre emporgehoben wurde und überlief; in den andern Schenkel derselben Röhre aber gofs ich eine gesättigte Auflösung von Zink in Salpetersäure, die ich noch überdiefs eine ganze Woche lang über frischen Zink hatte digeriren lassen. *) Wurde nun das Kupferende des Multiplicators in die verdünnte Säure, sein Zinkende in die gesättigte Zinkauflösung eingetaucht: so zeigte in demselben Augenblicke die Magnetnadel das Daseyn eines Stromes von grofser Stärke und in derselben Richtung an, wie in Ketten, worin Zink das chemisch Angegriffene von beiden Metallen ist, obgleich hier das Kupfer fortwährend ziemlich rasch in der Salpetersäure sich aufzulösen fortfuhr, und das Zink auf der andern Seite seinen Metallglanz unverändert beibehielt. Dieser Versuch allein droht jede chemische Theorie über den Haufen zu werfen, und in der That scheint hauptsächlich durch ihn *Berzelius* bewogen worden zu seyn, seine frühere Ansicht aufzugeben. Auch *de la Rive* fühlt ganz das Drohende, was in der Stellung dieses Versuches seiner eigenen Ansicht gegenüber liegt, denn er giebt sich alle nur erdenkliche Mühe, diesen furcht-

*) Ich überzeugte mich hierbei, dafs es für die Gradation des Versuches ganz gleichgültig ist, ob der Asbest zuvor mit Wasser, Salpeterlösung u. s. w. befeuchtet wird, oder ob man ihn trocken läfst und wartet, bis die auf beiden Seiten des Asbestes anliegenden Flüssigkeiten sich durch ihn hiedurch vereinigt haben, was sich schon mit den Augen leicht verfolgen läfst.

baren Feind aus seiner Position zu werfen. - Er substituirt zunächst statt des Zinkendes ein zweites Kupferende und findet der Art nach noch denselben Strom, wiewohl viel schwächer; in der That gab mir auch meine Vorrichtung noch einen Strom von derselben Richtung, ich überzeugte mich jedoch, dafs er *noch lange nicht den hundertsten Theil* des vorigen betrug. Hierauf läfst er beide in die zwei Flüssigkeiten tauchenden Metalle aus Zink bestehen, und findet noch immer einen Strom in derselben Richtung und zwar in noch gröfserer Stärke als da, wo beide in die Flüssigkeiten tauchenden Metalle Kupfer waren; in der That gab mir auch meine Vorrichtung ein gleiches Resultat, zugleich überzeugte sie mich aber auch, dafs in diesem Falle der Strom an Stärke *noch lange nicht den zwanzigsten Theil* des ersten ausmachte. Diese Thatsache, dafs nämlich homogene Metalle einen ähnlichen Strom geben, als heterogene, der bald schwächer, bald stärker ist, hält nun *de la Rive* allein schon für hinreichend, zu beweisen, *dafs man bei dem Berzelius-ischen Versuche die Elektricitätsentwickelung nicht der Berührung zwischen den beiden Metallen zuschreiben könne;* allein man sieht sogleich ein, dafs durch diese Thatsache weiter nichts bewiesen wird, als *dafs in dem Berzelius'ischen Versuche die Berührung der Metalle nicht die alleinige Ursache des Stromes seyn könne.* Dafs aber die Berührung der heterogenen Metalle den Hauptantheil an der Erscheinung hat, darauf wird man mächtig hingewiesen, so wie man das anfängliche Zinkende zum Kupferende und das anfängliche Kupferende zum Zinkende macht, und jenes in

die Zinkauflösung, dieses in die Säure setzt; denn in demselben Augenblick entsteht ein Strom von entgegengesetzter Richtung, als die vorigen, der an Stärke alle zuvor durch homogene Metalle erregten bei Weitem überflügelt und dem ursprünglichen fühlbar ganz gleich erscheint. Wer, der vorhin, als blos homogene Metalle zugezogen wurden, den Vorzug des Zinkes vor dem Kupfer zur Hervorbringung eines Stromes von derselben Richtung als gleich anfangs wahrgenommen, und mit *de la Rive* den Sitz der Erscheinung in die gegenseitige Wirkung der Flüssigkeiten auf einander gelegt hätte, müfste hier nicht das gerade Gegentheil von dem, was wirklich geschieht, erwartet haben? Aber obwohl sich bei der letzten Anordnung der Kette in meiner Weise das Kupfer schnell mit Zink überzieht, so wird doch die Wirkung der Kette nur sehr allmälig und über alle Erwartung langsam geschwächt, so dafs jener entgegengesetzte Strom selbst nach mehreren Stunden noch immer fortbesteht und nicht eher ganz verschwindet, bis das Kupfer allerwärts (an einigen Stellen geschieht nämlich das Ueberziehen mit Zink ungleich langsamer, als an anderen) mit Zink ziemlich dick überzogen ist, wozu in der Regel viele Stunden erforderlich sind. Alle diese Umstände stehen nicht nur nicht im Widerspruche mit der Berührungstheorie, vielmehr in so vollkommenem Einklange mit derselben, dafs nicht zu begreifen wäre, wie *de la Rive* daraus zu einem so ungünstigen Urtheile über die Erregung durch Berührung hat gelangen können, wenn hier nicht wieder das vorhin schon besprochene zu einseitige Auffassen der *Volta*'schen Ansicht

zu erkennen wäre. In der That, weil seine Versuche zeigen, daſs auch da noch eine Wirkung wahrgenommen werde, wo keine Berührung der Metalle sie erzeugen kann, zieht *de la Rive* den Schluſs, die Berührung der Metalle erzeuge keine; dieser Schluſs ist aber offenbar nur dann erlaubt, wenn zuvor der andere Satz für wahr genommen würde: *Die Berührung der Metalle unter einander erzeugt entweder alle galvanische Wirkung oder gar keine.* Ich brauche hier nicht zu wiederholen, wie dieser Satz durchaus nicht in der *Volta*'ischen Vorstellungsweise liegt, sondern blos illusorisch von seinen Gegnern als darin liegend angenommen wird, und daſs eben deſswegen jede gegen die Berührungstheorie daraus gezogene Folgerung durchaus unzulässig ist; was aber unsere ganze Aufmerksamkeit auf sich ziehen muſs, ist der Umstand, daſs, so wenig der eben zergliederte Versuch auch gegen die Berührungstheorie aufzutreten geeignet ist, so entschieden stellt er sich *de la Rive's* eigner Ansicht gegenüber, indem er, man kann sagen, ohne Widerrede zu gestatten, darthut, daſs die Natur des Stromes von der Art der chemischen Erregung gänzlich unabhängig ist.

Nach Allem diesen glaube ich zu der Behauptung berechtigt zu seyn, daſs ein Theil der bisher angezeigten, von *de la Rive* gegen *Volta's* Ansicht aufgestellten, Thatsachen, so wie sie sind, weder für, noch gegen eine der beiden Ansichten sprechen können, und daſs der andere Theil nicht gegen die Berührungstheorie, wohl aber, und zwar mit aller Macht, gegen die Oxydationstheorie sich wendet. Dabei habe ich die

zum Theile sehr gewagten Annahmen *de la Rive's*, wie z. B. die von ihm in Anspruch genommene Aenderungsfähigkeit der Spannung durch die Leitung, den von ihm eingeführten, vielgestaltigen und sich immer wieder neu gebährenden Widerstand des Uebergangs, und dergl. ganz aufser Acht gelassen, weil sich dagegen nicht wohl etwas einwenden läfst. Solche Uebertragungen sind dem Physiker so gut erlaubt, wie dem Mathematiker gestattet ist, statt einer Unbekannten oder einer Function derselben eine neue Unbekannte oder auch eine beliebige Function dieser neuen Unbekannten in die Betrachtung einzuführen; nur darf der Naturforscher so wenig als der Mefskünstler sich einbilden, dafs durch eine solche Substitution irgend etwas geschehen sey, bevor nicht diese zweite Unbekannte entwickelt dargestellt werden kann; und es mufs sich der eine, wie der andere, stets darauf gefafst machen, dafs die Werthe seiner neuen Unbekannten eine blos imaginäre Bedeutung annehmen, wenn gleich der ursprünglich Unbekannten lauter reelle Werthe angehören.

Noch bleiben aber Versuche ganz anderer Art zu erörtern übrig, durch welche *de la Rive* dargethan zu haben glaubt, dafs die unter dem Namen des *Volta'*ischen Fundamentalversuches bekannte Erscheinung ohne Dazwischenkuuft des chemischen Processes unmöglich wird, *) wodurch allerdings der chemische Procefs als die Grundursache der galvanischen Erregung sich zu erkennen geben würde. Zwar sind bereits von *Pfaff* diesen Versuchen andere, zu der umgekehrten Folgerung führende, Versuche entgegenge-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXIX.

stellt worden, deren Anordnung so sinnig erdacht und in sich so vollendet ist, *) daſs sie auch nicht der kleinsten Bedenklichkeit Raum gestattet, und man kühn behaupten darf, *Pfaff*'s Resultat sey nur durch sich selber zu widerlegen, nämlich dadurch, daſs man zeigt, wie sein Versuch, wenn man alle von ihm gegebenen Vorschriften streng einhält, ein entgegengesetztes Resultat von dem liefert, was er selbst gefunden hat. Auch scheint in der That *de la Rive*, nach seinem im *Globe* mitgetheilten Brief, unserm *Pfaff* eine geschehene Vernachlässigung zum Vorwurfe machen zu wollen, jedoch ohne dessen tadelfreien Gang selbst eingeschlagen zu haben; ein solcher Vorwurf scheint aber schon deſshalb an jenem Resultate nicht haften bleiben zu können, weil eine völlige Austrocknung der Luft, von welcher die Erreger umgeben sind, und die bei *Pfaff*'s Verfahren höchstens durch ein Versäumniſs unerreicht bleiben konnte, bei *de la Rive's* Anordnung des Versuches rein unmöglich war. Um jedoch in einer so wichtigen Angelegenheit nichts unberührt zu lassen, werde ich noch näher anzeigen, was die Kritik an *de la Rive's* Gange hierbei auszusetzen hat.

Der Verfasser der, durch Chemismus erregten, galvanischen Spannung hat auf zweierlei Arten Versuche darüber angestellt. Das eine Mal läſst er in eine

---

*) Um den Werth von *Pfaff*'s Verfahren recht würdigen zu lernen, versuche man es, denselben Zweck auf irgend einem andern Wege zu erreichen; ich wenigstens habe keinen finden können, der nicht zu kleinen Bedenklichkeiten Stoff gegeben hätte. Die hier besprochenen Versuche finden sich in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLI. S. 236 ff.

Glasröhre, die man luftleer machen und mit einem beliebigen Gase wieder anfüllen kann, von der einen Seite einen Messingdraht durch eine Lederbüchse gehen, und von der andern Seite kittet er eine Holzzange ein, während ein Zinkstreifen, mit dem Holz und Messing in fester Berührung, im Innern der Röhre sich befindet. *) Auf solche Weise nun will *de la Rive* gefunden haben, daſs in völlig trockenem Stickgas oder Wasserstoffgase keine Anzeigen von Elektricität erhalten werden, wohl aber in feuchter Luft, so wie in atmosphärischer, in Sauerstoffgas und in Chlorgas. Indessen ist nicht wohl einzusehen, wie auf diese Weise, den Versuch anzustellen, der Luft wirklich alle Feuchtigkeit hat entzogen werden können, ja selbst wie die im Innern der Glasröhre befindliche Luft frei von atmosphärischer hat erhalten werden können; denn da die Verbindung des innern Theils der Glasröhre mit der äuſsern Luft durch Holz, einem hygroskopischen Körper, geschah: so konnte offenbar der Zutritt von Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft ins Innere der Röhre wohl erschwert, aber gewiſs nicht ganz und gar gehemmt seyn. Es läſst sich zwar aus diesem Umstande der negative Erfolg des Versuches nicht erklären, aber es wird dadurch doch wenigstens angedeutet, daſs zu einem solchen negativen Erfolge weder eine ausnehmend groſse Trockenheit, noch eine völlige Reinheit der Luft erforderlich seyn kann. Auſser der eben angereihten Unvollkommenheit dieses ersten Verfahrens verdient aber noch ein anderer, dabei ins Spiel gekommener, Umstand eine nähere Beleuchtung.

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XXXIX. S. 311.

Bekanntlich ist nämlich trockenes Holz ein Nichtleiter, und als solcher kann es das Ausbleiben der elektrischen Erscheinungen nach sich ziehen, ohne daſs die Beschaffenheit der es umgebenden Luft an diesem Erfolg irgend einen Antheil hätte. Die von *de la Rive* beobachtete Nichteinwirkung seiner Vorrichtung kann eben sowohl eine nothwendige Folge der mangelnden Leitung, als der mangelnden Erregung gewesen seyn. Es wäre sehr leicht zu entscheiden gewesen, ob das eine oder ob das andere Statt gefunden habe, denn während das, in der Röhre theilweis eingeschlossene, Erregerpaar unfähig war, das Elektrometer zu afficiren, hätte man z. B. blos nöthig gehabt, an das aus der Glasröhre hervorragende Messing das Holzende eines zweiten, aus Holz, Zink und Kupfer gebildeten, Elementes zu befestigen, und dann dieses doppelte Element am Elektrometer zu prüfen, während es an dem Holzende der Glasröhre ableitend berührt worden wäre. Hätte auch jetzt noch die Kette auf das Elektrometer keinen Einfluſs geäuſsert: so wäre diese Unwirksamkeit offenbar blos einer unterbrochenen Leitung, nicht aber einer gestörten Erregung zuzuschreiben gewesen; und umgekehrt, hätte die so abgeänderte Kette auf das Elektrometer jetzt eingewirkt: so hätte man offenbar die vorige Nichtwirkung nicht mehr einer gehemmten Leitung, sondern einer unterbliebenen Erregung zur Last legen müssen. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, daſs eben kein sehr hoher Grad von Trockenheit dazu gehört, um dem Holze sein, zu dergleichen Versuchen erforderliches, Leitungsvermögen zu nehmen. Es verliert diese Eigenschaft schon, wenn es

mehrere Stunden auf einem, noch nicht bis zur Siedhitze erwärmten, Ofen liegt; ja schon ein Aussetzen desselben in starken Sonnenschein auf längere Zeit macht es zu diesem Zweck unbrauchbar. Das bisher Gesagte zeigt hinlänglich, daſs bei diesem ersten von *de la Rive* gewählten Verfahren Umstände hinzugetreten sind, wodurch die Beweiskraft der Versuche sehr geschmälert, wenn nicht gänzlich aufgehoben wird. Auch erklärt es, warum unter Umständen das Ausbleiben der elektrischen Anzeigen durch ein Anhauchen oder sonstiges Umziehen der Holzzange mit gutleitenden Dünsten wieder aufgehoben und die halb unterdrückte Wirkung wieder zu ihrer natürlichen Stärke gebracht werden kann, worauf *de la Rive* im Eingange zu den hier besprochenen Versuchen *) aufmerksam macht, wiewohl ich gestehen muſs, daſs mir eine, im Schatten, an einem ziemlich trockenen Ort, aufbewahrte, Zange von weichem Holze stets schon so starke elektrische Anzeigen mit Zink und Kupfer gegeben hat, daſs ein Anhauchen des Holzes sie nicht weiter zu erhöhen im Stande war; indessen räume ich recht gern ein, daſs hier kleine Verschiedenheiten leicht abgeänderte Resultate bewirken können. Nicht so natürlich schlieſst sich an die von mir geschehenen Wahrnehmungen der Ausspruch *de la Rive's* an, daſs nämlich in gemeiner Luft und im Sauerstoffgase die elektrischen Anzeigen nicht aufhören sollen, ja er stünde ihnen sogar feindlich gegenüber, wenn man nicht annehmen dürfte, daſs dieser Satz als eine blose Concession, nicht aber als eine Thatsache von dem scharfsinnigen

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XXXIX. S. 311.

Vertheidiger der chemischen Theorie hingestellt worden ist, was um so mehr angenommen werden zu müssen scheint, als selbst die Chemie gegen ein Angegriffenwerden des Zinkes in trockener atmosphärischer Luft oder in trockenem Sauerstoffgase Einwendungen zu machen berechtigt seyn dürfte.

Die zweite Art, wie *de la Rive* seine Versuche zum Erweise des Satzes anstellt, dafs ohne chemische Wirkung keine Spannung möglich ist, besteht in Folgendem: *) Ein wohl gereinigtes Stück Kali- oder Natrum-Metall spannt er auf der einen Seite in eine Platinzange, auf der andern Seite in eine Holzzange, und umgiebt hierauf das leicht oxydirbare Metall ringsum mit gereinigtem Steinöl. Zu diesem neuen Verfahren sah sich der Experimentator, nach dessen eigener Aussage, genöthigt, weil das vorige Verfahren sogar in trockenem Stickgase und Wasserstoffgase immer noch Elektricitätsanzeigen lieferte, die, nach *de la Rive's* Ansicht, von der Wirkung dieser Gase auf jene Metalle, oder von den nicht ganz und gar abzuhaltenden Wasserdämpfen herrühren. Wenn aber schon gegen die vorige Versuchsweise gegründete Bedenklichkeiten sich erheben liefsen, so stehen sie gegen die jetzige erst recht in Masse auf. Wer nur ein einziges Mal durch eigene Anschauung einen Begriff davon sich verschafft hat, wie ölartige Ueberzüge von so geringer Dicke, dafs sie mit Augen nicht mehr wahrgenommen werden können, die galvanische Fortleitung gänzlich unterbrechen können, der wird über die Kühnheit der hier gewählten Behandlungsweise in Erstaunen gerathen

*) A. a. O. S. 312.

müssen; denn zugestanden, dafs die Verbindung zwischen dem Kalimetall und der Platinzange sicher genug geschehen kann, um dem Oel ein sich Zwischeneindrängen gänzlich abzuschneiden, so sieht man doch auf der andern Seite nicht einmal die Möglichkeit ein, wie zwischen dem Holz und dem leicht oxydirbaren Metalle der Elektricität auf längere Zeit ein Durchgang unversperrt erhalten werden kann, da ja Holz eben so gut oleoskopisch wie hydroskopisch ist. Wenn daher doch auch hier noch manchmal einige Anzeigen von Elektricität erhalten worden sind, und von *de la Rive* der den Metallen auch unter dem Steinöle noch anhangenden Luft zugeschrieben werden: so dürfte man durch gröfsere Wahrscheinlichkeit sich bewogen fühlen, dieselben dem Umstande beizumessen, dafs das Oel Zeit nöthig hat, ins Innere des Holzes zu dringen, und bis zum völligen Abschliefsen noch eine, wiewohl immer schwächer werdende, Leitung Statt findet. Eben so dürfte man das nicht gänzliche Ausbleiben der elektrischen Anzeigen, wenn der Versuch mit dem Kalimetall auf die erste Weise angestellt wird, lieber der Stärke der hier auftretenden Spannungen, in Verbindung mit dem Umstande, zuschreiben wollen, dafs selbst ziemlich ausgetrocknetes Holz doch noch immer ein ungleich besserer Leiter bleibt, als das von Oele durchzogene Holz; und die Beobachtung *de la Rive's*, dafs das Kalimetall in der Glasröhre, selbst von trockenem Stickgas oder Wasserstoffgas umgeben, nach und nach trübe wird und sich fast wie in offener Luft mit einer Rinde überzieht, dürfte blos als eine Bestätigung der so natürlichen Vermuthung angesehen werden, dafs

Holz, weder die Feuchtigkeit, noch die äufsere Luft, ganz abzuhalten im Stande ist. Uebrigens läfst sich bei dieser, wie bei der vorigen Versuchsweise leicht entscheiden, ob das Ausbleiben der elektrischen Erscheinungen wirklich, wie der Gegner *Volta's* will, der mangelnden Erregung, oder, wie ich vorschiebe, einer mangelnden Leitung zuzuschreiben ist.

Durch meine kritischen Bemerkungen habe ich keinesweges die absolute Unzulässigkeit der *de la Rive'*-schen Versuche nachweisen wollen; meine Absicht war blos die, zu zeigen, wie viel ihnen noch fehlt, bis sie den Satz aufser Zweifel zu stellen im Stande sind, zu dessen Begründung sie unternommen worden sind. Bedenkt man, wie unwahrscheinlich es ist, dafs die hier aufgedeckten Unvollkommenheiten der beiden Versuchsweisen einem so geübten Beobachter, wie *de la Rive* ist, ganz und gar entgehen konnten: so wird man zu der Annahme versucht, dafs sie die Frucht eines, in anderer Weise mehrfach geschehenen, vergeblichen Bemühens sind, wie auch, wenigstens hinsichtlich der zweiten Art, offen genug vor Augen liegt; dadurch würden aber die eben vorgebrachten Gegengründe nur ein um so gröfseres Gewicht erlangen.

Noch zieht *de la Rive* einige einzelne Erfahrungen in Betrachtung, die jedoch von keiner grofsen Wichtigkeit für die gegenwärtige Streitfrage sind, weil sie auch nach *Volta's* Ansicht eine ungezwungene Erklärung gestatten. So hat *Becquerel* beobachtet, dafs, wenn man einen Metalltiegel, in welchen man eine Säure gegossen hat, die ihn angreift, mit der Collectorplatte des Condensators in blos leitende Verbindung

bringt, hierauf in die Säure ein in der Hand gehaltenes Holzstäbchen taucht, keine elektrischen Anzeigen erhalten werden, die sich aber sogleich einstellen, wenn die Ableitung durch einen Platindraht geschieht. *De la Rive* meint, dafs das Ausbleiben der Anzeigen in diesem Falle von der Schwierigkeit herrühre, mit welcher die Elektricität ihren Uebergang von der Flüssigkeit zum Holze bewerkstelligt. In welche Schwierigkeiten man sich aber durch dergleichen auf Einzelnfälle beschränkte und gewissermafsen in solche ausartende Erklärungen verwickele, läfst sich an diesem Beispiele selber zeigen. Fafst man nämlich den Platindraht mit der Holzzange und taucht ihn so in die Säure, so bleiben die elektrischen Anzeigen noch wie zuvor vorhanden; wollte man daher die eben angeführte Erklärungsweise auch hier noch fortsetzen, so hätte man den Platindraht offenbar für eine Art von Vorspann zu betrachten, wodurch der Elektricität ihr Uebergang von der Flüssigkeit ins Holz erleichtert wird. Ungleich einfacher erklärt hier die *Volta*'ische Vorstellung, indem sie sagt, der Platindraht wird mit der Säure positiv, eben weil er von ihr nicht angegriffen wird, der Metalltiegel aber giebt mit derselben Säure keine merkliche Spannung gerade darum, weil er von der Säure angegriffen wird, wodurch seine nächste Umgebung aufhört, Säure zu seyn und die nur letzterer angehörige beträchtliche Spannung verloren geht. Dieselbe Erklärung ist auch noch auf folgenden, von *de la Rive* angestellten, Versuch anwendbar. Läfst man einen, mit dem Condensator in Verbindung gebrachten, Platindraht in concentrirte Schwefelsäure ra-

gen, und berührt dann die Säure mit einem Holzstäbchen ableitend, so wird der Condensator mit positiver Elektricität geladen. Diese wird von *de la Rive* dem chemischen Processe zwischen Holz und Säure zugeschrieben; ich habe dieselben Wirkungen erhalten, wenn ich statt des Holzstäbchens eine geschliffene Achatplatte zwischen dem Daumen und Zeigefinger dergestalt festhielt, dafs die Berührung über die ganze Breite der Platte Statt fand und so die Platte bis nahe an die querliegenden Finger in die Säure tauchte. Es dürfte schwer halten, in diesem Fall einen, mit der Wirkung in einigem Verhältnisse stehenden, chemischen Procefs zu entdecken. Die, beim Verdampfen von Flüssigkeiten in glühenden Metallgefäfsen wahrgenommenen, Erscheinungen übergehe ich hier ganz, nicht weil sich dieselben einer gewöhnlichen Erklärung versagen, sondern weil ich diese Thatsachen für viel zu sehr zusammengesetzt halte, als dafs sie zur Begründung irgend einer Ansicht mit Glück gebraucht werden könnten, und schliefse daher mit folgender Bemerkung. Wenn, wie *de la Rive* behauptet, die elektrischen Anzeigen in *Volta's* Fundamentalversuche wirklich von einem chemischen Angriffe der Luft oder der Handfeuchtigkeit auf den Zink herrühren, so müfste es möglich seyn, die so im Zink entwickelte Elektricität ohne Dazwischenkunft eines andern Metalles sichtbar zu machen; denn man sieht durchaus nicht ein, warum nicht eine Ansammlung von Elektricität in einem Condensator geschehen sollte, wenn z. B. eine Platte desselben von Kupfer, oder noch besser von Gold oder Platina, die andere von Zink ist, und man nun beide

Platten, ohne Dazwischenkunft eines neuen Metalles, mit den Fingern berührt. So lange daher durch diesen oder einen ähnlichen Versuch die Unabhängigkeit der Spannung in *Volta's* Versuch von der Berührung des Zinkes mit dem Kupfer nicht direct dargethan werden kann, wird man Ursache haben, in alle, gegen die Nothwendigkeit der Berührung gerichtete, Versuche Mifstrauen zu setzen.

---

2. *Nachricht von einem interessanten Blitzschlage,*

vom

Oberbergrath und Prof. *Nöggerath.*

Bei einem heftigen, aber rasch vorübergegangenen Gewitter, welches am 25. May 1831, nach mehrern vorhergegangenen Gewittertagen, gegen vier Uhr Nachmittags über der Stadt Bonn seine Thätigkeit äufserte, schlug der Blitz in einen Bauernhof in der Nähe der sogenannten Baumschule, etwa 10 Minuten von der Stadt, ein. Er traf zunächst die Dachspitze an der Giebelwand des Hauses, zertrümmerte einen Theil des hölzernen Dachgerüstes und der dieses bedeckenden Dachziegel, fuhr dann an der, etwa 20 Fufs hohen, Giebelwand herunter, schleuderte einen Theil des Ziegelmauerwerks derselben und ein in der Wand befindliches Dachfenster mit seiner hölzernen Einfassung herunter, nahm ferner seinen Weg über das Ziegelmauerwerk, indem er den Lehm- und Kalkbewurf desselben lostrennte, und endlich durch die Ziegelmauer selbst in die zur ebenen Erde liegende Wohnstube. Der Durchgang durch die Mauer fand gerade an einer Stelle Statt, wo ein Spiegel von etwa einem

Quadratfuſse Fläche in dem Zimmer hing; der Blitz zertrümmerte diesen Spiegel in sehr kleine Stücke, erschlug sodann einen, unter dem Spiegel auf der Seite ruhenden, groſsen Jagdhund, lief nahe an und auf dem Boden nach getheilten Richtungen und durch die Scheidewände in zwei entgegengesetzt gelegene Nebenzimmer, und machte hier, so wie auf seinem Weg im Wohnzimmer, mehrere Löcher in den Boden, indem er die Dielen zersplitterte. In einem der Nebenzimmer durchbohrte er das Zeug eines in der Ecke gestandenen Regenschirms. Auf seinem Zug im Wohnzimmer an der Wand warf er theils den Lehm- und Kalkbewurf ab, theils löste er diesen. Ueberall war sein Weg durch Zertrümmerung des Mauer- und Holzwerkes bezeichnet, aber nirgends war eine Entzündung oder Schmelzung zu bemerken, wohl aber eine rauch- oder ruſsartige Schwärzung, und letzteres besonders an Stellen, wo er auf seinem Wege Widerstand fand und Zerstörungen veranlaſste.

Vier Knaben waren in der Wohnstube, wovon einer eine starke Contusion auf beide Backen bekam, begleitet von einigen kleinen Wunden. Der Knabe sah aus, als hätte er sehr derbe Backenstreiche bekommen. Die drei anderen Knaben blieben unverletzt; alle hatten aber starke Erschütterungen erlitten. Spuren der Verbreitung des Schlages innerhalb des Zimmers und von der Wand entfernt, wo sich die Kinder befanden, waren hier weder an den Dielen noch sonst zu bemerken. Die empfundenen Erschütterungen rührten also wohl nicht unmittelbar von der Hauptverbreitung des Zuges und vielleicht blos vom Luftdrucke her.

Das Spiegelglas lag klein zertrümmert, meist von der Amalgam-Belegung befreiet, im Zimmer. Der gröfste Theil der Verquickung war aber in kleinen Blättchen von 1—3 Linien Gröfse in die, 15 Fufs davon entfernt, gegenüber gelegene Wand und Thüre geschlagen, und zwar in solcher Höhe, dafs es sich horizontal durch das Zimmer bewegt haben mufste. Dieses Amalgam hatte sich in seiner physischen Beschaffenheit nicht im Mindesten verändert. Die Beschädigung des Knaben hatte nicht das Ansehen von Brandwunden, und da derselbe nicht weit von der Richtung an einem eisernen Ofen stand, den das Amalgam bei dem Fluge durch das Zimmer genommen haben mufste, so wird seine Verletzung auf mechanische Weise wohl theils auch vom Luftdruck, und theils von Glassplittern und Amalgam-Blättchen erzeugt worden seyn; wie ich den Knaben sah, hatte man ihn schon gewaschen und ihm wiederholt kalte Umschläge aufgelegt. Die Belegung des Spiegels scheint die Veranlassung gewesen zu seyn, dafs der Blitz seinen Weg durch die Mauer unter Zertrümmerung von Ziegelsteinen in die Wohnstube nahm, obgleich er auswärts nur einen Weg von etwa noch vier Fufs auf dem Mauerwerk zu durchlaufen gehabt haben würde, um gleich den nassen Erdboden zu treffen. An dem getödteten Hunde war äufserlich nur, nach seiner Lage an der obern Seite, ein daumenbreiter, wenig versengter Streifen an dem Haare quer über die Brustgegend zu bemerken.

Das getroffene Haus ist übrigens von allen Seiten und ganz nahe mit alten Obstbäumen umgeben, welche meist alle höher als die Wohnung selbst sind. Der

Hausbewohner und seine Frau befanden sich bei dem Schlage vor ihrer Wohnung im Freien; sie eilten ins Haus und fanden aus der, auch während des Actes geöffnet gewesenen, Zimmerthüre die Kinder hinauslaufend, welche in einen dichten Rauchqualm gehüllt waren, der aus dem Zimmer hervordrang.

Anhang.

Sections-Bericht über einen, vom Blitz erschlagenen, Jagdhund,

vom

Prof. *Mayer* in Bonn.

Der, den 25. May nahe bei Bonn vom Blitz getödtete, Jagdhund war etwas über ein Jahr alt und weiblichen Geschlechtes. Die anatomische Untersuchung desselben wurde 17 Stunden nach dem Tode des Thieres, welcher, nach Aussage aller in der Nähe sich befindenden Personen, einige Minuten nach dem erfolgten Blitzschlag eingetreten seyn soll, vorgenommen. Die Steifigkeit der Gliedmafsen und des Unterkiefers hatte sich bereits vollkommen entwickelt, wurde aber auch schon einige Stunden nach der Tödtung des Hundes durch den Blitz wahrgenommen.

Aeufserlich bemerkte man an dem Hund, an der rechten Seite des Brustkastens, eine, über dieselbe sich ausbreitende, Versengung der Haare der Haut, von denen einige blos braun gebrannt und gekräuselt, andere aber an den Spitzen ganz verbrannt waren. In der Gegend der 9. Rippe, und mit ihrem untern Rande gleichlaufend, fand sich ein schwarzbrauner versengter Streifen in der Haut, von der Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll und von der

Breite zweier Linien, welcher ganz von Haaren entblöst war. Beim Abziehen der Haut zeigte es sich nachher, dafs dieser Streifen nicht in die Tiefe drang und namentlich das unmittelbar darunter liegende Zellgewebe und das Bündel des correspondirenden Hautmuskels allda unversehrt waren. Die Versengung der Hauthaare erstreckte sich von der rechten Seite der Brust an dem Halse nach vorwärts und aufwärts bis zum Kinne, nach rückwärts sodann am Unterleibe, der innern Seite des rechten Oberschenkels bis zur Ferse derselben Extremität, in deren Nähe sich ein ähnlicher versengter haarloser Streifen, wie der oben beschriebene, zeigte. Aber auch auf der linken Seite des Brustkastens bemerkte man solche, jedoch geringere Versengung der Haare in derselben Ausdehnung sich nach vorwärts bis zum Kinne, nach rückwärts und abwärts bis zur Ferse des linken Fufses erstreckend. Auf dem Scheitel und längs dem Rückgrate war keine Versengung wahrzunehmen. Das rechte Auge war blutroth angelaufen, und man konnte schon von Aufsen den Bluterguſs in seinem Innern wahrnehmen. Das linke Auge schien nicht merklich geröthet zu seyn.

Bei der innern Untersuchung zeigte sich das Gehirn und Rückenmark zwar ziemlich blutreich, aber sonst ganz normal und unversehrt. Beide Organe besafsen noch ihre gehörige Consistenz. An dem rechten Augapfel bemerkte man an der Eintrittstelle des Sehnerven ein kleines Blutextravasat von einigen Blutstropfen. Im Innern des Augapfels selbst war aber Blut zwischen der Gefäfshaut und Retina, innerhalb der letztern, auf dem Ciliarkörper und in den Augen-

kammern, der vordern und der hintern, ergossen. Im linken Augapfel war nur eine schwache Ergiefsung von Blut in dem Ciliarkörper wahrzunehmen. Die Nerven der vordern und hintern Gliedmassen, so wie die der Brust- und Bauchwandung, waren von hellweifser Farbe und unversehrt. Auch an den sympathischen Nerven bemerkte man keine besondere Röthung.

In der Brusthöhle fand man durchaus keine Zerstörung oder Zerreifsung eines Organs, und selbst an der Stelle, wo sich äufserlich der verbrannte Streifen zeigte, weder an der Brustwandung, noch an dem ihr entsprechenden Lungenlappen, irgend eine besondere Störung oder Veränderung. Das rechte Herzohr war mit dunkelbraunem, ganz flüssigen Blute beträchtlich angefüllt. Das linke Herzohr enthielt nur etwas weniges ebenso beschaffenes Blut. Die Lungen waren etwas aufgedunsen und enthielten viel schwarzbraunes Blut. In der Luftröhre und ihren Verzweigungen fand sich eine grofse Menge weifsen Schaumes vor.

Im Unterleibe war ungefähr ½ Unze Blut aus zerrissenen kleinen Gefäfsen des Netzes ergossen. Die untere Hohlvene und die Pfortaderverzweigungen waren mit dunkelm und flüssigem Blut angefüllt. Der Magen enthielt frischen Speisebrei. Die Leber und die Milz waren dunkel gefärbt, und ihre Venen ergossen beim Durchschneiden schwarzbraunes flüssiges Blut. Uebrigens wurde sonst an den Organen des Abdomens nichts Normwidriges bemerkt.

Das merkwürdigste Phänomen, welches bei dieser Untersuchung der Leiche des vom Blitze getödteten Hundes wahrgenommen wurde, war aber die bereits

erwähnte Flüssigkeit des Bluts und seine Unfähigkeit, so zu sagen, zu gerinnen. Es blieb nämlich dieses Blut fortwährend flüssig, ohne im Geringsten zu gerinnen. Es wurde bis zum 5. und 6. Tag aufbewahrt, an welchen es in Fäulnifs überging. Bei der anatomischen Untersuchung wurde das Blut mit Weingeist von 32°, mit Essigsäure, Sauerkleesäure begossen, und es zeigten sich nicht die mindesten Flocken. Nur Salzsäure und Schwefelsäure brachten eine, jedoch geringe Coagulation hervor. Es wurde das Blut, um dessen Faserstoff zu erhalten, mit einem hölzernen Stab eine Stunde lang gequirlt, ohne dafs sich eine Spur von Faserstoff an den Stab ansetzte. Auch bei Menschen, welche vom Blitze getödtet wurden, fand man das Blut sehr flüssig, so z. B. *Acta N. C.* Vol. III. obs. 11, *Plenk* Sammlung von Beobachtungen I. Nro. 2, *Beck* Elemente der gerichtlichen Medicin aus dem Engl. I. Thl. S. 431. Es wurde diese Erscheinung aber nur im Allgemeinen angedeutet und nicht gehörig nachgewiesen.

Somit kommt zu den Hauptmomenten, von welchen die tödtliche Wirkung des Blitzes bedingt wird, zu der materiellen Zerstörung und Zerreifsung der zum Leben absolut nothwendigen Organe, namentlich des Gehirns und Rückenmarks, obgleich solche sehr selten ist, und zu der — ohne sichtbare materielle Veränderung jener Centralorgane des Nervensystemes durch Zerstörung ihres dynamischen Lebens und vielleicht ihres imponderabeln Bestandtheiles — durch den Blitz bewirkten apoplektischen Lähmung des Nervensystemes, noch ein drittes, wie es scheint, constantes Moment

hinzu, die *eminente Venosität* des Blutes der vom Blitz Erschlagenen, welche sich durch seine dunkle Farbe, andaurende Flüssigkeit, Unfähigkeit zu gerinnen und den Faserstoff abzuscheiden, ausspricht. Es scheint also das elektrische Fluidum des Blitzes dem Blute seine Sauerstoff-Polarität fast gänzlich zu vernichten. Ich war der erste, welcher den wichtigen Unterschied, der zwischen dem venösen und arteriösen Blute, namentlich in Beziehung auf den Faserstoff-Gehalt obwaltet, durch Versuche erwies, (m. s. *Meckel's* deutsches Archiv für die Physiologie Bd. III. 1817. S. 534) wobei ich nicht nur darauf aufmerksam machte, dafs das venöse Blut eine geringere Menge von Faserstoff enthalte, sondern auch, dafs der Faserstoff des Blutes in ganz kleinen Stückchen sich abscheide und in dem Blute wie zertheilt und halb aufgelöst vorkomme, während der Faserstoff des arteriösen Blutes in grofsen, glänzenden, bandartigen Massen gewonnen wird. Bei dem Blute der vom Blitz Erschlagenen scheint der Faserstoff fast völlig zertheilt und aufgelöst zu seyn. Es ist unstreitig der Sauerstoff der Atmosphäre, dem wir die Ausbildung des Faserstoffes im Blute hauptsächlich zuzuschreiben haben, und wir saugen, so zu sagen, mit jedem Athemzuge das Princip der Erstarrung in uns ein.

Von dieser grofsen Venosität des Blutes in solchen Leichen läfst sich auch ihre schnelle Fäulnifs, welche von Mehreren beobachtet wurde, erklären, obwohl andere Umstände, namentlich die heifse Jahreszeit, hierbei mit in Anschlag gebracht werden müssen. In unserem Fall erfolgte die Fäulnifs nicht auf-

fallend schnell. Bezweifeln möchte ich aber, dafs solche Leichen nicht erstarren und schlaff bleiben, indem meine und Anderer Beobachtungen (*Dr.* **Francis** *New York Med. and Phys. Journ.* und schon **Zachias** *Quaest. med. leg.* L. 2. q. 15.) das Gegentheil lehren. Dem Erwähnten zu Folge, wäre also bei dem Versuche der Wiederbelebung der vom Blitze getroffenen Menschen, aufser dem allgemeinen gegen die Apoplexie indicirten Verfahren, der Blut-Entziehung und der allmälig steigenden reitzenden Methode, die Anwendung von frischer atmosphärischer Luft, ja selbst das vorsichtige Einblasen von Sauerstoffgas in die Lungen des Getödteten, zur Hebung jener, die Lebensthätigkeit lähmenden, Venosität des Blutes höchst zweckmäfsig.

Licht und Farben.

1. *Ueber Farben im Allgemeinen und über eine neue chromatische Skale,*

von

Leopold Nobili.

(Fortsetzung von S. 57 ff.)

Schlufs-Betrachtungen über die Eigenschaften der Farben.

In der Physik spricht man gewöhnlich nur von der Helligkeit der Farben. Aber diese Farben haben aufser ihrem mehr oder weniger entschiedenen Grade von Helligkeit, mehr oder weniger den Charakter von Stärke, Lieblichkeit, Fröhlichkeit u. s. w. Diese Ausdrücke sind seit langer Zeit im Gebrauch und die Künst-

ler führen sie beständig im Munde; es scheint mir daher nöthig, daſs sie einen Platz in der Wissenschaft einnehmen, und daſs man ihnen eine bestimmte Bedeutung giebt, welche sie noch nicht im Leben haben.

Helligkeit.

Ein Jeder, welcher das prismatische Spectrum betrachtet, bemerkt die einfache Helligkeit der verschiedenen Farben. Am hellsten ist Gelb und dieses ist auch nach den sorgfältigen Untersuchungen von *Fraunhofer* der Fall.

Die Farben unserer Skale sind eben so wenig als die in der Natur vorkommenden rein; das Gesetz der Helligkeit muſs also von dem der prismatischen Farben abweichen.

Die hellsten Farben unserer Skale sind:

1. Die himmelblauen Farben » No. 16 u. 17.
2. Die blonden Farben » » » 1 u. 2.
3. Die gelben Farben » » » 18 u. 19.

Am dunkelsten sind No. 10, 11 und 12, in denen Blau und Violett vorherrscht.

Stärke.

Die Stärke und die Helligkeit sind zwei sehr verschiedene Eigenschaften. In der That verwechselt Niemand die Stärke eines schönen Roth mit der Helligkeit eines schönen Gelb. In der Skale nimmt die Helligkeit des *Weiſs* den ersten Platz ein. Eine helle Farbe kann angesehen werden als eine Mischung von wenig Farbe mit vielem weiſsen Licht, und umgekehrt, eine tiefe als das Product von vieler Farbe und wenig weiſsem Lichte. Die Mahler machen die Farben durch Anwendung von Weiſs hell und durch Hinzufügung von Farbe tief.

Die stärksten Farben der Skale sind die Lackfarben, besonders No. 28 und 29, die schwächsten sind die himmelblauen, No. 16 und 17, die blonden No. 1 und 2, und die gelbe No. 18.

Einige Farben verstärken sich gegenseitig, andere thun dieses nicht. So bildet z. B. das Roth des Spectrums, in Verbindung mit dem Violett, eine schöne Lackfarbe, welche weit lebhafter roth ist, als das prismatische. Dasselbe Roth, mit dem Grün verbunden, liefert eine Mischung, welche mehr Ton hat. Die Farben der Skale enthalten alle prismatische, und ihre Stärke hängt von dem Verhältnisse der Elemente ab, aus denen sie bestehen. Die Lackfarben enthalten sehr viel Roth und Violett, beides Farben, die sich gegenseitig verstärken, gerade so, als ob die eine die Octave der andern wäre. Die himmelblauen Farben sind so schwach, weil, mit Ausnahme des darin etwas im Ueberschusse vorhandenen Blau, die übrigen Farben durch ihre Mischung nur Weiſs erzeugen.

Genau gesprochen, darf man nicht sagen, daſs die Stärke sich umgekehrt wie die Helligkeit verhalte, weil die dunkelsten Farben No. 10, 11 und 12 an Stärke den Lackfarben No. 28 und 29 weichen. Nichtsdestoweniger existirt eine innige Relation zwischen beiden Eigenschaften, denn stets gehören die schwächsten Farben zu den hellsten, gerade so wie die stärksten zu den dunkelsten gehören.

Dünne Blättchen reflectiren für jede verschiedene Dicke auch verschiedene Farben; diese reflectirten Farben sind nun entweder so beschaffen, daſs sie sich gegenseitig verstärken, und das Resultat ist dann eine

starke Farbe; oder sie verstärken sich nicht und dann ist Weiſs in der entstandenen Farbe vorherrschend. Es ist also hinreichend erwiesen, weſshalb die Helligkeit einer Farbe im Allgemeinen nur auf Kosten ihrer Tiefe erlangt wird.

Schönheit und Einförmigkeit.

Die Schönheit liegt in einer gewissen Abwechselung, welche in einigen Farben mehr als in anderen angetroffen wird. Das Gelb und das Roth des Spectrums haben an sich schon einen Ton; das Goldgelb vereinigt in sich die Eigenschaften des Roth und Gelb, und es macht auf das Auge einen angenehmern Eindruck, als die eine oder die andere dieser Farben.

Die angenehmsten Farben der Skale fangen bei der orangen No. 22 und 23 an und dauern dann fort bis zum Ende.

Das erste Element des Wohlgefallens ist die Mannigfaltigkeit; die Reinheit und Einfachheit der Farben werden unter diesem Gesichtspuncte Mängel, welche philosophische Mahler längst gefühlt haben, indem sie den zusammengesetzten Farben den Vorzug vor den einfachen geben. *)

Die reinste Farbe der Skale ist vielleicht das Gelb No. 19. Auf den ersten Anblick gefällt sie, nachher findet man sie einförmig, und das Auge kehrt zur Erholung zu den schönen und zusammengesetzteren Farben zurück. Ein Gemälde, in welchem das Gelb überwiegend ist, bringt das unangenehme Gefühl der Einförmigkeit hervor.

Am angenehmsten sind uns die changirenden Far-

*) *Leçons pratiques de la peinture* §. V.

ben, wovon der Grund eben darin liegt, dafs sie changirend sind. In dieser Mannigfaltigkeit liegt auch der Grund davon, dafs die Maler ihre Gemälde mit gewissen Farben überziehen, wenn sie die Schönheit erhöhen wollen.

Wärme und Kälte.

Die Maler nennen *warme* Farben diejenigen, welche das Element des Roth enthalten, *kalte* diejenigen, in denen Himmelblau überwiegend ist.

Das Roth ist die stärkste und lebhafteste Farbe; es ist die des *Feuers* und des *Blutes*, durch welche die Farben, von denen es ein Element ausmacht, erwärmt werden.

Ist der Begriff der Wärme mit dem Roth verknüpft, so erzeugt das Himmelblau ein sehr abweichendes Gefühl; es ist eine im höchsten Grade kalte Farbe.

Das Gelb liegt dem Roth näher, als dem Himmelblau; es ist daher mehr eine warme, als kalte Farbe. Das reine Grün kann weder warm noch kalt genannt werden, es hat ein Streben, sich dem einen oder dem andern zu nähern, je nachdem es sich mehr mit dem Gelb oder dem Blau verbindet.

Fröhlichkeit und Traurigkeit.

Man darf die Fröhlichkeit weder mit der Schönheit, noch die Traurigkeit mit der Einförmigkeit verwechseln; es sind beides bestimmtere Gefühle, von denen ersteres den untern Farben der Skale, wie Roth, Orange, das zweite den höheren Farben der Skale, wie Violett, Indigo u. s. w., zu entsprechen scheint.

Die traurigsten Farben meiner Skale sind nach

übereinstimmenden Ansichten die Farben No. 10 und 12, in denen die höchsten Farben des Spectrums überwiegend vorhanden sind. Diese Farben sind auch die dunkelsten, und diese Eigenschaft ist vielleicht Ursache des traurigen Gefühls, welches man bei ihrer Betrachtung empfindet.

Es wäre indeſs möglich, daſs es ein allgemeines unbekanntes Gesetz gäbe, welches noch näher erforscht werden müſste, indem man die bekannteren Erscheinungen der Akustik verfolgte.

Ueber die Natur des Pathetischen und der Fröhlichkeit in der Musik und Mahlerei.

Ein Ausruf, ein Freudengeschrei bestehen aus Tönen, die von den tiefen zu den höheren steigen; bei einer Trauerklage im Gegentheile sinken die Töne von den höheren zu den tieferen. Es ist eine auffallende, aber richtige Thatsache, auf welche indessen noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, daſs dieselbe Reihe von Tönen, die gesungen oder auf einem Instrumente gespielt werden, sehr verschiedene Eindrücke macht, je nachdem man von den tiefen zu den hohen aufsteigt oder umgekehrt. Im ersten Fall ist das Gefühl ein entschieden fröhliches, im zweiten ist es ebenso entschieden traurig. Es ist eine noch zu erklärende physiologische Thatsache, die aber für ähnliche Fälle als Gesetz dienen kann.

Sicherlich ist die violette Farbe so beschaffen, daſs sie ein trauriges Gefühl hervorruft. Sollte dieses Gefühl einen ähnlichen Grund haben? In der Tafel der imaginären Farben entspricht dem Violetten das Grüngelb; nach dem Undulationssysteme wird das Vio-

lett durch kürzere, das Roth durch längere Undulationen erzeugt. Der Uebergang von der wahren Farbe, dem Violett, zu der zufälligen Farbe, dem Grüngelb, stimmt also mit dem vom Hohen zum Tiefen überein, ganz auf dieselbe Art, wie bei Tönen das Gefühl der Trauer hervorgerufen wird. Der Unterschied besteht nur darin, daſs das Ohr die Töne so empfindet, wie sie zu ihm gelangen, während das Auge von Auſsen nur den Eindruck des Violett erhält; das Uebrige ist ein Vorgang, der im Auge selbst Statt findet und seinen Grund darin hat, daſs die Sehnerven von selbst von der wahren Farbe zu der imaginären übergehen. Jedoch hebt diese Verschiedenheit nicht die Analogie auf; sie nöthigt nur zu der Annahme einer gröſsern Empfindlichkeit im Auge, weil in ihm ein bloſses Streben hinreicht, um das Gefühl von selbst zu erzeugen, welches im Ohre nur durch eine äuſsere Ursache hervorgerufen werden kann. Aber eben die Existenz dieser zufälligen Farben, welche bei dem Ohre nichts Analoges haben, beweist hinreichend, daſs das Auge ein weit feineres Organ ist, als das Ohr.

Seit langer Zeit unterscheidet man in der Musik die *Harmonie* von der *Melodie;* erstere liegt in einer Reihe von Tönen, welche alle in demselben Momente hervorgebracht werden, während das Wesen der letztern in einer Reihe von Tönen liegt, die einander nach einem bestimmten Gesetze folgen. Soll die Farbenlehre eine Unterscheidung derselben Art fordern? Ich betrachte ein schönes Gemälde und werde auf den ersten Anblick von der harmonischen Anordnung der Farben überrascht. Dieses Gefühl ist die

Wirkung des ersten Momentes; späterhin studire ich die Composition, indem ich bald den einen, bald den andern Punct aufmerksam betrachte. Das Colorit dieser verschiedenen Theile hatte anfänglich nur das Verdienst der Schönheit und der Harmonie der Farben; jetzt bedingen aber diese Farben bei aufmerksamer Betrachtung die Entstehung der imaginären Farben, und dadurch erlangen sie einen Ausdruck, der ihnen bei flüchtiger Betrachtung mangelte. Es ist schon erwähnt, daſs das Grüngelb aus dem Violetten entstand und daſs diese letztere Farbe das Gefühl der Traurigkeit erweckte, weil hier ein Uebergang von einem höhern Tone zu einem tiefern Statt fand. Die niederen Farben des Spectrums, das Roth und Goldgelb, haben als imaginäre Farben, jenes Grünblau, dieses Indigo. In beiden Fällen findet ein Uebergang vom Tiefen zum Hohen Statt und nach dem erwähnten Gesetze müssen beide Farben zur Freude stimmen.

Diese Analogie zwischen Tönen und Farben könnte indessen mehr ansprechend als wahr scheinen; der neuen Ideen wegen, zu denen sie führen könnte, schien es mir jedoch zweckmäſsig, sie zu erwähnen und aus einander zu setzen.

Zusatz zu dem Gesetze der changirenden Farben.

Als ich dieses Gesetz erwähnte, machte ich auf die Anomalie aufmerksam, welche sich bei den Centralfarben des zweiten Ringes zeigt. Nach Beendigung meiner Arbeit untersuchte ich dieses Intervall aufs Neue und erkannte eine Thatsache, auf die ich bei meinen ersten Versuchen nicht geachtet hatte. Sehe ich meine gefärbten Ringe bei senkrecht einfallendem Licht auf-

merksam an und gehe dann zu anderen Winkeln über: so bemerke ich bei einem Einfallswinkel von 70 bis 80° an dem mittlern Theile des zweiten Ringes die Entstehung eines neuen Ringes an dieser Stelle. Dabei verschwindet aber kein anderer Ring; ein *ganz neuer Ring* bildet sich bei diesem grofsen Einfallswinkel auf dem Mittelpuncte des zweiten, welcher vorher fast ganz weifs war. Ich will diesem neuen Ringe den Namen des *eingeführten* geben, um ihn dadurch von allen übrigen zu unterscheiden. *) Meine Ringe lassen sich leicht vergröfsern, so dafs der eingeführte Ring eine Breite von zwei bis drei Linien erhalten kann. Die Farben, aus denen er besteht, werden dann deutlich gesehen und entsprechen dann genau denen, welche man einzeln auf den Plättchen No. 20, 19, 18, 17, 16 und 15 sieht; nur bemerkt man an der Stelle dieser Farben einen Ring, welcher aus *Grün*, *Roth* und *Gelb* zusammengesetzt ist.

Sind meine Ringe klein, etwa von der Gröfse derer, welche man gewöhnlich unter der Platinaspitze erhält, so erscheint der eingeführte Ring an derselben Stelle und die Beobachtung läfst sich eben so bestimmt machen, obgleich die Umstände weniger günstig sind.

Die Ringe *Newton's* zeigen keine Spur dieser Erscheinung; ehe der Strahl hinreichend schief wird,

*) Vielleicht ist es nicht überflüssig, zu bemerken, dafs meine Ringe die *umgekehrten* von denen *Newton's* sind; diese fangen mit dem Mittelpunct an, die meinigen mit der Peripherie, wo nach der Natur des elektrochemischen Processes die dünnsten Schichten niedergeschlagen werden; die dicksten Schichten liegen offenbar in der Mitte.

verschwinden sie dem Auge und sie können daher nicht zu einem Versuche dienen, bei dem eine gewisse Gröſse des Einfallswinkels eine wesentliche Bedingung ist. Die geringe Dimension der Ringe ist kein Grund, weſshalb der Versuch nicht gelingt, da dieser sich bei meinen Ringen stets zeigt, mögen diese groſs oder klein seyn.

Bedecke ich einen Theil meiner Ringe mit einer Schicht Alkohol, Oel, Wasser u. s. w., und betrachte dieselben alsdann bei dem angeführten Einfallswinkel von 70 bis 80°, so zeigt sich der eingeführte Ring nur da, wo diese feuchte Schicht fehlt. Es schlieſst sich diese Erscheinung also innig an das Phänomen der Refraction an. Ich glaube, daſs es wenige Thatsachen giebt, welche so gut als die angeführte zum Probirstein einer Hypothese dienen könnten. Diejenige, welche es vollständig erklärt, wird alle Umstände zu ihrer Bestätigung für sich haben.

Ich werde zu meinen chromatischen Skalen stets eine Platte hinzufügen, welche meine gefärbten Ringe in einem Maſsstab enthalten wird, welcher hinreichend groſs ist, um die Erscheinung des eingeführten Ringes mit Bequemlichkeit zu studiren. Ich werde diesen Entschluſs um so mehr verfolgen, da diese groſsen Ringe auch noch zu andern Zwecken dienen können; sie werden unter andern einen *Schlüssel* der chromatischen Skale abgeben, welche in der That nur die Darstellung eines Theiles dieser gefärbten Ringe im Groſsen ist, eine Darstellung, welche jedoch wesentlich nothwendig ist, sobald man über die Eigenschaft einer Farbe ein richtiges Urtheil fällen will. Mögen die gefärbten Ringe noch so groſs seyn, so befindet sich eine

Farbe stets zwischen zweien anderen, welche in sie übergehen; der Ton von ihr vermischt sich stets mit dem der benachbarten; es giebt kein anderes Mittel, diesem Uebelstand abzuhelfen, als die Farben zu isoliren, dergestalt, dafs das Auge jede einzeln fixiren könne. Die chromatische Skale aber besitzt diesen Vorzug in ihren von einander gesonderten Platten.

---

2. *Ueber eine neue Klasse von Polarisationserscheinungen,*

von

L. Nobili. *)

Die gefärbten Ringe, welche ich vermittelst der *Volta*'ischen Säule hervorbringe, zeigen ein Phänomen, welches man bei den Ringen *Newton's* nicht bemerkt; dieses Phänomen, welches ich in meiner frühern Abhandlung erwähnt habe (S. 205) und das sich bei einem bestimmten Einfallswinkel sehr auffallend zeigt, besteht in der Entstehung eines neuen Ringes, welcher seinen Platz in der Mitte des zweiten Ringes hat. Die Verfolgung dieser Erscheinung hat mir Polarisationsphänomene gezeigt, welche mir neu zu seyn scheinen. Die Reihe meiner Beobachtungen ist noch nicht geschlossen; ist dieses geschehen, so werde ich den Gegenstand ausführlicher behandeln; gegenwärtig genügt es mir, folgende Resultate mitzutheilen:

I. *Isolirte dünne Blättchen.*

Die Farben der Seifenblasen, die der sehr dünnen Glimmerblättchen u. s. w. zeigen nach dem Durchgange der Strahlen durch einen Kalkspath *unter allen*

---

*) Aus den *Biblioth. univ.* Nov. 1830. S. 259 ff. übers. von *L. F. Kämtz.*

Einfallswinkeln zwei Bilder von derselben Farbe und nahe derselben Intensität. Die dünnen Blättchen sind also für sich allein nicht im Stande, die Lichtstrahlen, aus denen ihre Farben bestehen, zu polarisiren.

II. *Dünne Blättchen auf der Oberfläche von Metallen.*

Zu den Blättchen dieser Art gehört die in meiner chromatischen Skale. Der Metallgrund, auf welchem sie sich befinden, polarisirt ihre Farben dergestalt, daſs diese sich beim Durchgange durch den Kalkspath trennen. Die Trennung findet bei sehr schiefen Einfallswinkeln Statt, und die beiden Bilder haben Farben, welche sehr verschieden sind und häufig die complementären zu seyn scheinen. Genau genommen, ist indessen Letzteres nicht der Fall; eine genaue Untersuchung zeigt, daſs durch ihre Vereinigung die Farbe entsteht, welche das Blättchen dann hat, wenn man es unter demselben Einfallswinkel betrachtet, bei welchem der Versuch angestellt wurde.

Beschaffenheit der Politur.

Ich habe in dieser Hinsicht durchaus keine Verschiedenheit wahrgenommen. Zwar zeigt eine Spiegelpolitur schönere und bestimmtere Bilder, als man bei einer weniger vollkommenen Politur bemerkt, aber das Gesetz der Erscheinung scheint mir in beiden Fällen dasselbe zu seyn. Sobald man als Untergrund nur das Metall behält, so zeigen sich die Bilder auf dieselbe Art, möge man den Versuch in der Richtung der kleinen Risse auf der Oberfläche oder in der darauf senkrechten anstellen.

Neigung.

Die Trennung der Farben in beiden Bildern fängt

bei allen Farben der Skale, nicht bei demselben Neigungswinkel an. Die Reihe der hellblauen Farben 12, 13 und 14 zeichnet sich in dieser Hinsicht im hohen Grad aus, indem hier die Trennung der Farben weit früher erfolgt, als bei irgend einer andern Farbe. Im Allgemeinen ist die Trennung am vollständigsten bei Neigungswinkeln zwischen 15 und 5°. Die Erscheinungen sind so verwickelt, daſs es kaum möglich scheint, dieselben aus einer einzigen Ursach abzuleiten. Der wirksamste Umstand bei diesem Vorgange scheint in der polarisirenden Eigenschaft der Metalle zu liegen, welche bei sehr schief einfallenden Strahlen am stärksten ist. Indem ich nach dem Verfahren *Arago's* den Polarisationswinkel meiner Stahlplatten bestimmte, fand ich denselben nahe an 15°.

Intensität.

Die Intensität der beiden gefärbten Bilder ist fast bei jeder Farbe der Skale verschieden; bald ist das ordentliche, bald das auſserordentliche Bild am lebhaftesten gefärbt. Die ersten Farben der Skale, also diejenigen, welche dem ersten Ringe *Newton's* entsprechen, behalten fast alle ihre gewöhnliche Farbe im ordentlichen Bilde; dagegen in den letzten Farben, welche dem vierten Ring entsprechen, hat das auſserordentliche Bild die Farbe der Platte.

Es scheint mir, daſs diese Art von Wechsel häufig beim Uebergange von den zuerst genannten Farben zu den letzteren Statt findet. Ich sage aber ausdrücklich, *es scheint mir*, weil ich meiner Sache noch nicht gewiſs bin. Ich werde mich ohne Verzug bemühen, dieses Resultat zu verificiren, weil es sich mehr als ir-

gend ein anderes dazu eignet, uns einigen Aufschlufs über die Beschaffenheit der polarisirenden Kräfte zu geben.

III. *Changirende Farben.*

Werden die dünnen Blättchen bei schiefen Winkeln betrachtet, so weicht ihre Farbe von derjenigen ab, welche man bei senkrechtem Einfallswinkel bemerkt. Das allgemeine Gesetz dieser Aenderungen ist so beschaffen, dafs die Farben in einander übergehen, indem sie der Ordnung folgen, in welcher sie einander in der Skale folgen, d. h. so dafs die höheren Nummern in die unteren übergehen. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Ringe *Newton's* sich ausbreiten, wenn man sie schief ansieht, das vorher angegebene Gesetz ist nur ein kurzer Ausdruck dieser Beobachtung.

Sobald nur von wenig schiefen Einfallswinkeln die Rede ist, läfst sich das angegebene Gesetz ziemlich genau nachweisen, selbst bei den dünnen Blättchen, die sich auf der Oberfläche von Metallplatten befinden. Wird aber der Einfallswinkel gröfser, dann ist dieses nicht mehr der Fall, indem hier mehrere Farben verstärkt werden. Das Gelb No. 18 der Skale zum Beispiel, welches nach der Reihe der himmelblauen Farben 12, 13, 14 u. s. w. folgt, zeigt bei schief einfallenden Strahlen nicht diese Farben, sondern geht in ein Roth über, dessen Stärke gleich der von No. 28 ist.

Der Metallgrund polarisirt die Farben dünner Blättchen nicht blos nach den beiden Richtuugen, sondern ändert auch die Natur derselben, indem er ihre Zusammensetzung unter gegebenen Umständen abän-

dert. Ich glaube nicht, dafs eine neue Farbe bei dieser Umbildung wirksam wird, vielmehr vermuthe ich, dafs die Polarisation einige von den schon vorhandenen Strahlen aufhebt. Alle Farben der Skale sind mehr oder weniger Aenderungen dieser Art unterworfen; eben diese Aenderungen zeigen sich am auffallendsten bei den Centralfarben des zweiten Ringes, an derselben Stelle, wo man auch einen Ring bemerkt, welcher vorher nicht da war; es ist dieses der Ring, welchen ich in meiner frühern Abhandlung den eingeführten Ring nannte und welcher mir bei den vorliegenden Untersuchungen als Ausgangspunct gedient hat.

Die Farben unserer Skale ändern also ihren Ton in zwei völlig verschiedenen Weisen: die eine, die *ordentliche*, hängt blos von dem Einfallswinkel ab; die zweite, die *aufserordentliche*, rührt von der Polarisation her, welche die Farbe von dem Metallgrund erleidet, auf welchem sie angebracht ist. Ich werde in der Folge ein sehr einfaches Mittel angeben, eine jede dieser Wirkungen von der andern zu isoliren; hier genüge es, sie so weit getrennt zu haben, dafs über ihren Ursprung keine Zweideutigkeit vorhanden seyn könne.

IV. *Entpolarisirende Ursachen.*

Ich überdecke die Farben der Skale mit einer Schicht Wasser, Alkohol, Oel u. s. w., und beobachte sie alsdann durch den Kalkspath. Jetzt zeigen sich die vorher erwähnten Aenderungen nicht mehr; es findet keine Trennung der Farben Statt; beide Bilder scheinen dieselbe Farbe zu haben und alles geht so vor sich, als ob der polarisirende Untergrund nicht

vorhanden wäre. Gieſst man ein wenig von diesen Fluidis auf die Stelle, wo sich der eingeführte Ring zeigte, so erscheint dieser auch nicht mehr.

Ist die Gegenwart eines Metallgrundes hinreichend zur Polarisation der Farben dünner Blättchen, so genügt die Anwendung einer flüssigen Schicht, um sie ganz aufzuheben. Eben dieses thut eine dünne Firniſsschicht, so wie überhaupt jede beliebige Schicht, mit welcher man die Oberfläche des Metalls überdeckt.

Im letztern Fall ist der Metallgrund mit zwei Arten von Blättchen überdeckt; erstens mit der Schicht, durch welche die Farbe hervorgebracht wird, sodann mit dem angewandten Fluidum. Die entpolarisirende Eigenschaft scheint jedoch nicht blos dieser Klasse von Körpern anzugehören; denn kaum habe ich ein wenig Alkohol auf eine meiner noch nicht gefärbten Platten gegossen, so verschwindet auch sogleich jede Spur von Polarisation, die man auf der Oberfläche vollkommen polirter Metalle bemerkt. Es ist schon erwähnt, daſs der Erfolg bei jedem Fluidum oder Firniſs derselbe ist; wenn also die chemische Natur der darüber ausgebreiteten Substanz höchst gleichgültig ist: so entsteht die Frage: weſshalb diese Schichten selbst nicht die polarisirende Eigenschaft des Metalls aufheben? In diesen Blättchen ist nur ihre geringe Dicke ein ihnen eigenthümlicher Umstand, und diese ist es auch, wodurch sie unfähig gemacht werden, die Wirkung der Polarisation hervorzubringen, während eben dadurch das entgegengesetzte Phänomen, nämlich die Entstehung der Farben, möglich wird.

Wenn übrigens die Schichten des Fluidums oder

des Firnisses, die über den gefärbten Blättchen ausgebreitet sind, die polarisirende Eigenschaft des Metallgrundes aufheben, so zeigt sich doch keine Aenderung in dem Gesetze, nach welchem die Farben mit dem Einfallswinkel ihren Ton ändern. Und hierin haben wir also ein eben so sicheres, als einfaches Mittel, durch Anwendung dieser Schichten, die Aenderungen, welche vom Einfallswinkel abhangen, von denen zu unterscheiden, deren Grund die Polarisation ist. Um eine Beobachtung anzustellen, welche zugleich alle Farben der Skale umfaſst, bedecke man die Hälfte meiner gefärbten Ringe mit einer sehr durchsichtigen Firniſsschicht, während die andere Hälfte in ihrem natürlichen Zustande bleibt; so hat man die Farben derselben Ringe zur Hälfte von den, durch die Polarisation hervorgebrachten, Aenderungen geschützt, während dieses bei der übrigen Hälfte nicht der Fall ist. Die nicht überdeckten Farben ändern sich bei schief einfallenden Strahlen nach dem gewöhnlichen Gesetze, während die überdeckten sich auf die zweite Art ändern. Diese Verschiedenheit erstreckt sich auf alle Farben, aber in verschiedenem Grade, wie dieses die im vorigen Paragraph beschriebenen Resultate zeigen.

V. *Metalle, die durch Einwirkung des Feuers gefärbt sind.*

Stahl.

Die Uhrfedern sind gewöhnlich violett angelaufen; betrachtet man diese Farbe unter schiefem Winkel durch einen Kalkspath, so erhält man zwei Bilder; das ordentliche hat die violette Farbe des Stahles, das auſserordentliche eine Farbe, welche reiner und stärker ist, als die erste.

Diese Erscheinung überrascht einen Jeden, welcher sie zum ersten Male beobachtet; es ist in der That merkwürdig, daſs man hier die eigene Farbe der Feder frei darlegt, ohne daſs vorher die violette Farbe, von welcher sie überdeckt ist, aufgehoben wurde. Ich wurde durch die oben erwähnten Thatsachen dazu geführt, diese Beobachtung zu machen. Die violette Farbe des Stahles gehört offenbar zu der Klasse von Erscheinungen, die dünne Blättchen zeigen, und also nothwendig zu der Reihe meiner Beobachtungen.

Kupfer.

Die Farben des Kupfers werden ebenfalls beim Durchgange durch ein Kalkspathprisma getheilt; einige Strahlen erleiden die ordentliche, andere die auſserordentliche Brechung.

Spathiger Eisenglanz.

Die schönen Farben dieses Eisenerzes gehören zu derselben Klasse. Sie lassen sich eben so wie die obigen theilen. Es ist nicht selten, daſs man unter den Krystallen einige findet, deren Farbe rosenroth ist. Das ordentliche Bild ist dann roth, das auſserordentliche grün gefärbt. Dieser Fall ist einer von denen, wo man geneigt wird, anzunehmen, daſs die Farben die complementären seyen, dieses ist jedoch nicht der Fall, denn durch ihre Vereinigung wird nur die ursprüngliche rosenrothe Farbe erzeugt.

Die bisherigen Untersuchungen betreffen die Farben dünner, auf der Oberfläche von Metallen befindlicher Blättchen. Die folgenden betreffen dünne Blättchen, welche keinen solchen Untergrund haben.

VI. *Thierische Farben.*

Chylocopa violacea (Fab.)

Der Flügel dieses Insectes ist violett.

Ordentliches Bild . .	Violettroth.
Aufserordentliches Bild .	Dunkelgrün.

Chrysomela graminis (Fab.)

Der Flügel hat eine gelbgrüne Farbe.

Ordentliches Bild . .	Gelblich.
Aufserordentliches Bild .	Dunkelgrün.

In beiden Fällen ist kein Metall als Unterlage vorhanden, aus welchem man die Polarisation des Lichts ableiten könnte. Wahrscheinlich mufs man hier andere reflectirende Flächen annehmen. So viel ist indessen gewifs, dafs die Durchsichtigkeit dieser Systeme sehr unvollkommen ist und dafs die zuerst gemachte Bemerkung, dafs nämlich die vollkommen durchsichtigen Blättchen durch sich selbst nicht im Stande sind, ihre eigenen Farben zu polarisiren, wahr bleibt.

VII. *Allgemeine Betrachtungen.*

Alle Farben, von denen bisher die Rede war, gehören zu der Klasse der changirenden; die nichtchangirenden verhalten sich anders. In Betreff dieser letzten Klasse von Farben besitzen wir eine Beobachtung von *Arago*, welche hier erwähnt zu werden verdient; die Lichtstrahlen nämlich, durch welche die eigene Farbe der Körper erzeugt wird, sind gröfstentheils nach einer Richtung polarisirt, welche auf der Austrittsebene senkrecht steht. Hiernach mufs irgend ein gefärbter Körper, welchen man schief durch einen Kalkspath betrachtet, den gröfsten Theil seines Colorites dem aufserordentlichen Bilde mittheilen, während

das ordentliche nur sehr wenig davon behält; dieses habe ich allgemein bei den nicht changirenden Farben bemerkt.

Wir haben hier also eine wichtige, in die Wissenschaft einzuführende, Verschiedenheit. Die Farben sind entweder changirend oder nicht; die ersten gehören zu der Klasse der dünnen Blättchen und folgen eigenthümlichen Gesetzen der Polarisation; die letzteren folgen dem von *Arago* angegebenen Gesetze, und es wäre wohl möglich, daſs sie von einem Princip abhangen, welches von dem der dünnen Blättchen verschieden ist.

Schluſs.

Die in dieser Notiz beschriebenen Phänomene haben auf den ersten Anblick eine gewisse Aehnlichkeit mit den Farbenerscheinungen, welche *Arago* beim polarisirten Licht entdeckte und welche *Biot* mit dem Namen der *beweglichen Polarisation* bezeichnete. Die von mir erhaltenen Resultate sind indessen wesentlich von den letzteren verschieden und müssen, meiner Ansicht zu Folge, aus folgenden Gründen einzeln betrachtet werden:

1. Die Blättchen von Schwefel, Talk, Glimmer u. s. w., welche man bei der beweglichen Polarisation anwendet, haben eine Dicke, welche von derjenigen abweicht, welche zur Erzeugung der gefärbten Ringe erforderlich ist. Diese letzteren erreichen eine Dicke, welche nur wenige Tausendtheile eines englischen Zolles beträgt; erstere dagegen sind viel dicker: beim Gypse z. B. erzeugt das Blättchen keine Farben mehr, sobald die Dicke geringer ist, als 0,103 Millimeter.

2. Die Blättchen, welche bei der beweglichen Polarisation angewandt werden, sind krystallisirt. Bei unseren Blättchen zeigt sich keine Spur von krystallinischer Structur und sie wirken nach allen Richtungen auf dieselbe Art.

3. Bei der beweglichen Polarisation wird ein weiſser Lichtstrahl in zwei complementäre Farben zerlegt. In dem von uns betrachteten Falle zeigt sich auſser der Trennung noch ein Verschwinden oder eine Aenderung gewisser Farben.

Diese Gründe, so wie mehrere andere, welche ich der Kürze halber übergehe, scheinen mir hinreichend, die Ueberschrift dieser Notiz zu rechtfertigen. In einer besondern Abhandlung werde ich in das Detail eingehen, welches die Wichtigkeit des Gegenstandes erfordert.

Reggio, den 15. Octbr. 1830.

Zusatz von L. F. *Kämtz.*

Es scheint mir nicht unzweckmäſsig, hier zu bemerken, daſs *Brewster* bereits im Jahre 1813 einige Versuche angestellt hatte, aus denen hervorging, daſs die Farben des angelaufenen Stahles polarisirt wären. In seinem *Treatise on new philos. Instrum.* (Edinb. 1813) befindet sich nämlich folgende Stelle (S. 344):

„Da aus den Versuchen von *Malus* hervorzugehen schien, daſs das Licht durch die Reflexion von polirten Metallen nicht reflectirt würde: so suchte ich zu bestimmen, wie Körper auf das Licht wirkten, welche sich dem metallischen Zustande näherten, und deſshalb stellte ich eine Reihe von Versuchen über die oxy-

dirte Oberfläche des polirten Stahls an. Die Farben, welche sich bei verschiedenen Temperaturen auf der Oberfläche des Stahles zeigen, wurden von *Newton* aus derselben Ursache abgeleitet, welche bei den dünnen Blättchen wirksam ist, und er nahm an, dafs die verschiedenen Farben erzeugt würden durch die verschiedene Dicke eines *dünnen glasigen Ueberzuges*, welcher seinen Grund darin hätte, dafs die *Schlacken oder der verglaste Theil des Metalles hervorgetrieben und nach der Oberfläche geführt würden.* Es fehlte an einem directen Versuch, um zu beweisen, dafs diese Erklärung, in der wir den bewundernswürdigen Scharfsinn wieder finden, welcher selbst die Conjecturen dieses ausgezeichneten Naturforschers charakterisirt, naturgemäfs sey; die Versuche, welche ich beabsichtigte, mufsten die Hypothese also entweder bestätigen oder über den Haufen werfen. Erlitte das von der oxydirten Oberfläche reflectirte Metall keine Modification, so würde die Existenz einer durchsichtigen Schicht sehr zu bezweifeln seyn; erhielt aber der reflectirte Strahl die Eigenschaften des polarisirten, gerade so, wie bei der Reflexion von jedem andern durchsichtigen Körper, so würde die Hypothese *Newton's* darin eine grofse Stütze finden."

„Ich verschaffte mir verschiedene gut polirte Stücke Stahl und erhielt bei verschiedenen Temperaturen alle Farbennuançen von einem blassen Strohgelb bis zum dunkelsten Indigo. Wurde das Licht einer Kerze von dem indigfarbenen Oxyde *) bei einem

*) Das Oxyd, welches sich zu dieser Untersuchung am besten eignet, wird nach den Versuchen von *Stoddart* bei einer Temperatur von 570° gebildet.

grofsen Einfallswinkel (etwa 75 ° oder 80 °) reflectirt, und dann vermittelst eines Kalkspathprismas untersucht, so schien es durchaus keine neue Modification erlitten zu haben; wurde aber der Einfallswinkel etwa bis 55 ° oder 60 ° verkleinert, so hatte das am wenigsten gebrochene Bild eine glänzende rothe Farbe, während das andere Bild keine Farbenänderung erlitten zu haben schien. Drehte ich das Prisma um die Gesichtslinie herum, so hatte das am stärksten gebrochene Bild eine helle rothe Farbe am Ende einer Viertelumdrehung, und bei jeder Vierteldrehung hatten die Bilder abwechselnd diese glänzende Farbe."

„Wurde das reflectirte Licht durch eine Achatplatte betrachtet, deren Lamellen senkrecht auf der Polarisationsebene standen, so war das Bild der Kerze lebhaft roth, und das formlose nebelige Licht, welches sich um dasselbe zeigte, war matt blau; waren aber die Lamellen parallel mit der Reflexionsebene, so nahm das Bild seine gewöhnliche Farbe an."

„Hielt ich ein Glimmerblättchen zwischen das blaue Oxyd und den Kalkspath, oder die Achatplatte, so erhielt das rothe Bild dieselbe Farbe, als das andere."

„Wurde Licht dadurch polarisirt, dafs es von Wasser reflectirt wurde, oder durch Achat hindurch ging, und dann unter dem passenden Winkel von dem blauen Oxyde reflectirt, so erschien das Bild in einer Ebene, welche senkrecht auf der Reflexionsebene stand, von rother Farbe, ähnlich dem Bilde, welches in den übrigen Versuchen entstand."

„Bei Anwendung der übrigen Stahlstücke, deren Farben bei niederigeren Temperaturen erzeugt werden,

als das indigo-farbene Oxyd, hatte das Bild, welches im vorigen Versuche roth erschien, eine orange oder gelbe Farbe."

„Diese merkwürdigen Thatsachen, welche die Idee *Newton's* von der Durchsichtigkeit der superficiellen Schicht zu bestätigen scheinen, lassen sich unter dieser Voraussetzung leicht erklären. Das von dem durchsichtigen Oxyde reflectirte Licht wird bei schicklichem Einfallswinkel vollständig polarisirt, gerade so, wie das von jedem andern durchsichtigen Körper reflectirte Licht; das Licht dagegen, welches durch diese Schicht hindurchgeht und von dem polirten Stahle zum Auge gelangt, hat fast gar keine Polarisation erlitten, es verschwindet daher der polarisirte Theil in jedem Quadranten, während der nichtpolarisirte stets zum Auge des Beobachters gelangt. Die Richtigkeit dieser Erklärung wird bestätigt durch das Resultat, welches man erhielt, als der Strahl durch das Glimmerblättchen ging; denn sobald der polarisirte Strahl durch selbiges entpolarisirt wird, so erhält das Bild, welches vorher roth war, wieder seine gewöhnliche Farbe."

In der Folge hat *Arago* die Erscheinungen der Polarisation, welche die gefärbten Ringe zeigen, genauer studirt, jedoch scheinen die Resultate vorzüglich nur aus den von *Biot* gegebenen Notizen bekannt zu seyn. (*Recherches experimentales et mathematiques sur les mouvemens des molecules de la lumière autour de leur centre de gravité par* Biot. 4. Paris. 1814. S. LII und *Biot, Traité de physique* IV, 308.) In Deutschland scheint die Abhandlung *Arago's* im dritten Bande der *Mémoires d'Arcueil* (S. 323—370) weniger bekannt

geworden zu seyn, deſshalb will ich einige der wichtigsten, in jener Abhandlung enthaltenen, Resultate mittheilen. Betrachtet man die gefärbten Ringe, die sich zwischen zwei Glaslinsen bilden, vermittelst eines Kalkspathes, dessen Hauptschnitt senkrecht auf der Polarisationsebene steht, der mit demselben parallel ist, so haben bei senkrecht einfallendem Lichte beide Bilder dieselbe Intensität; wird der Strahl mehr gegen die Ebene der Ringe geneigt, so wird eins dieser Bilder nach und nach schwächer und verschwindet endlich bei einem Winkel von 35°, zeigt sich dann aufs Neue bei einem schieferen Einfallswinkel und erhält eine desto gröſsere Intensität, je kleiner der Winkel wird, welchen der Strahl mit der Ebene bildet, in der die Ringe liegen. Das Licht wird hier also ebenso polarisirt, als in jedem andern Falle, wo es von dem Glase reflectirt wird, ohne daſs die zweite Fläche auf die Erscheinung den geringsten Einfluſs äuſsert. Untersucht man die hindurchgegangenen Ringe vermittelst eines Kalkspathprismas, so werden sie unter denselben Umständen polarisirt, als die hindurchgegangenen. Senkrecht betrachtet werden die Ringe in zwei gleich lebhafte Bilder getheilt, eins verschwindet bei einem Winkel von etwa 35° und erscheint wieder, wenn der Winkel des Strahles mit der Ebene der Ringe gröſser wird. Wichtig aber ist dabei der Umstand, daſs die hindurchgehenden Strahlen auf dieselbe Art polarisirt sind, als die reflectirten; für dieselbe Lage des Kalkspathes verschwindet bei dem Winkel der vollständigen Polarisation sets dasselbe Bild.

Legt man eine Glaslinse auf einen Metallspiegel,

so sind die entstandenen Ringe vollständig polarisirt, wenn der Einfallswinkel 35° beträgt und wenn man den Versuch auf diese Art macht, so läſst sich am leichtesten nachweisen, daſs die reflectirten und durchgegangenen Ringe auf dieselbe Art polarisirt sind. Legt man nämlich eine Linse auf einen Metallspiegel, so daſs das zerstreute Licht der Atmosphäre auf den Spiegel fallen kann, ohne daſs es genöthigt ist, durch die Linse zu gehen, hält also das direct auf die Linsen fallende Licht ab, so zeigen sich hier die hindurchgehenden Ringe, während die reflectirten erscheinen, wenn man die Oberfläche des Spiegels mit schwarzem Papier überdeckt. In beiden Fällen verschwindet stets bei einerlei Lage des Kalkspathes dasselbe Bild.

Wenn man dann, wenn die Ringe durch eine, auf einem Metallspiegel liegende, Linse gebildet werden, den Einfallswinkel ändert, so sieht man bis zu einem Winkel von 35° zwei Bilder, welche einander sehr ähnlich sind und von denen eins bei diesem Winkel der vollständigen Polarisation verschwindet, je nachdem der Hauptschnitt des Kalkspathprismas mit der Reflexionsebene zusammenfällt oder auf ihr senkrecht steht. Wird nun der Einfallswinkel kleiner, so erscheint zwar das zweite Bild aufs Neue, aber seine Farben sind nun die complementären von denen, welche das nicht verschwundene bei der vollständigen Polarisation hatte. Erschien der Centralfleck der Ringe z. B. dem blosen Auge roth, so zeigen sich jetzt im Krystalle zwei Bilder, ein grünes und ein rothes. Wir sehen hieraus also, daſs die Strahlen, durch welche die gefärbten Ringe gebildet werden, bei senkrecht

einfallendem Licht alle Eigenschaften des natürlichen Lichtes haben, dafs sie bei einem Winkel von 35° vollständig polarisirt sind, und dafs sie endlich bei kleinern Einfallswinkeln eine besondere Modification erleiden, durch welche sie sich sowohl von dem gewöhnlichen, als dem vollständig polarisirten Licht unterscheiden. Aus welchem Metall übrigens auch der darunter liegende Spiegel bestehen möge, stets ist der Winkel der vollständigen Polarisation derselbe, welchen wir beim Glase beobachten.

Ein geringer Grad von Mattigkeit auf der Oberfläche des unteren Metallspiegels ist keinesweges ein Hindernifs für die Entstehung der Ringe; dann aber lassen sich bei jedem Einfallswinkel zwei Reihen von Bildern beobachten. Die erste derselben wird durch das regelmäfsig reflectirte Licht erzeugt, und stimmt ganz mit derjenigen überein, welche man auf vollkommen polirten Spiegeln wahrnimmt; die zweite schwächere Reihe entsteht durch das zerstreute Licht, welches von den kleinen Unebenheiten des Spiegels reflectirt wird, und ist nur dann sichtbar, wenn das regelmäfsig reflectirte Licht durch einen Schein abgehalten wird. Beide Bilder haben stets die complementären Farben, ein Beweis, dafs sie nicht auf dieselbe Art entstehen. Diese neuen Ringe werden ebenso wie die ersten bei einem Einfallswinkel von 35°, also unter demselben Winkel als beim Glase, vollständig polarisirt. Bei Winkeln, welche kleiner sind als 35°, zerlegt ein Kalkspathprisma diese neuen Ringe in zwei unähnliche Bilder, welche nicht ganz die complementären von einander sind, da die Ringe einfache Durchmesser haben.

Um zu entscheiden, ob Metallspiegel die einzigen Körper wären, welche es vermöchten, den Strahlen der Ringe die Eigenschaft zu geben, dafs sie bei gewissen Neigungswinkeln in zwei unähnliche Bilder zerlegt würden, nahm er statt des untern Spiegels Körper, welche sich in Betreff der Undurchsichtigkeit den Metallen am meisten näherten, als polirte Platten aus Steinkohle, Anthrazit, Achat u. s. w. Hier waren beide Bilder sehr ähnlich oder wenig von einander verschieden. In der Vermuthung, dafs der Grund hiervon in dem grofsen Brechungsvermögen der Metalle liegen möchte, nahm er glänzende Stücke Schwefel, Diamant u. s. w., aber auch hier zeigte sich keine Umkehrung; jedoch sind die letzteren Versuche nicht entscheidend, da das Brechungsvermögen der Metalle das von Schwefel und Diamant sehr übertrifft. Selbst bei Metalloxyden bemerkt man kaum einen Unterschied zwischen den beiden im Kalkspath erscheinenden Bildern.

Ist demnach die Gegenwart eines Metalls erforderlich, wenn die Ringe durch eine Luftschicht gebildet werden: so ist dieses nicht mehr nöthig, wenn der dünne Körper eine gröfsere Dichtigkeit hat und mit einer seiner Flächen ein anderes stark brechendes Mittel berührt. So zeigt die Steinkohle auf ihren Brüchen häufig sehr lebhafte Farben, welche durch eine dünne darüber liegende Schicht gebildet sind und bei passendem Einfallswinkel in zwei complementäre Bilder zerlegt werden. Die Farben, welche Alkohol und ätherische Oele bei fortschreitender Verdünstung auf der Oberfläche von Kohle zeigen, geben ebenfalls

zwei unähnliche Bilder mit complementären Farben. Dasselbe bemerkt man bei den gefärbten Krystallen von Eisenglanz, Kupferkies, Bleiglanz u. s. w.

Vermischte Notizen.

1. *Ueber Branntweinfusel und ein neues Verfahren, die geistigen Getränke auf ihre Abstammung zu prüfen,*

von

F. Göbel.

Die verschiedenen geistigen Flüssigkeiten unterscheiden sich von einander, je nach ihrer Abstammung und Zubereitung, hauptsächlich durch Geruch, Geschmack und Wirkung auf den Organismus. Geruch und Geschmack derselben werden bedingt durch das Vorhandenseyn feiner flüchtiger Stoffe, die bei den meisten nicht isolirt dargestellt werden können, die sich aber aus den verschiedenen Substanzen, aus welchen diese Flüssigkeiten bereitet werden, entweder mit abscheiden, oder bei ihrer Darstellung erst erzeugen, so dafs sie dann ein charakteristisches Erklärungszeichen für, auf gewisse Weise, aus gewissen Substanzen gewonnene, geistige Flüssigkeiten abgeben. Es ist zu bekannt, wie sehr die in verschiedenen Ländern, ja selbst die in ein und derselben Gegend, aber nur in verschiedenen, oft nahe bei einander liegenden Bergen gewonnenen Weine einen verschiedenen Geruch und Geschmack besitzen; ja wie selbst das Alter solcher Weine durch ihren Geruch und Geschmack mit grofser Genauigkeit bestimmt werden kann. Ebenso

ausgemacht und bekannt ist es auch, daſs die Wirkung verschiedener geistiger Flüssigkeiten auf den Organismus von der Art ihrer Zubereitung, vom Boden und Klima, in welchen die dazu verwandten Materialien gebauet wurden, abhängt. Die Wirkungen eines Champagner-Rausches sind ganz anders, als die eines gewöhnlichen Franzweins; die Nachwehen eines Rausches in Frankenwein sind verschieden von denen eines feinen französischen Weins; daſs ferner ein Bier-Rausch ein anderer, als ein Branntwein-Rausch; daſs der Rausch des Kartoffelbranntweins ein anderer, als der des Kornbranntweins ist; daſs durch jenen alle Leidenschaften heftiger erregt werden, und die Nachwehen schlimmer und ausdaurender, als von diesem sind; dafür scheinen ebenfalls alle bisherigen Erfahrungen zu sprechen, dafür habe ich bei meinen Untersuchungen und Beobachtungen ebenfalls die Ueberzeugung gewonnen. Eaton (*Americ. Journ. of Sciences and Arts.* Vol. XVI. N. 1. und *Froriep's* Notizen No. 548. 1829) bemerkte schon über die Wirkung des Trunkes, „daſs diejenigen, welche Wein, Cyder oder Branntwein aus Beeren und Obst tranken, ein rothes, mit Blüthen besetztes, hochentzündetes Antlitz hatten; diejenigen, welche Korn- oder Gerstenbranntwein tranken, wurden blaſs und schwach, und die Rumtrinker standen in dieser Hinsicht in der Mitte. Er schlieſst hieraus, daſs, wenn auch Alkohol immer derselbe wäre, doch mit ihm etwas verbunden sey, was auf seine Wirkung Einfluſs habe, und daſs alkoholische Flüssigkeiten aus saftigen Beeren eine Tendenz nach der Oberfläche hätten, daſs dagegen geistige Flüssigkeiten aus mehligen Samen

einen Zudrang der Säfte nach dem Herzen veranlafste, und dafs, wenn das Spirituosum aus den Blättern, Stengeln der Pflanzen bereitet worden wäre, seine Wirkungen gewissermafsen die Mitte hielten." — Alle diese Erfahrungen sprechen dafür, dafs in den verschiedenen geistigen Flüssigkeiten ein Stoff vorhanden ist, welcher specifisch auf den Organismus einwirkt. — Bei durch Destillation erhaltenen geistigen Flüssigkeiten scheint dieser Stoff im Fuselöle zu liegen oder mit ihm identisch zu seyn. Die nachtheiligen und eigenthümlichen Wirkungen der verschiedenen Branntweinarten, so wie ihr eigenthümlicher Geruch und Geschmack, scheinen lediglich durch die Verschiedenheit und die relative Menge des vorhandenen Fuselöls bedingt zu werden; aller Weingeist wird sich in chemischer Beziehung, so wie in seinen Wirkungen auf den Organismus gleich verhalten, sobald derselbe vollkommen entfuselt ist. Noch bleibt uns aber die Aufgabe, ein Mittel aufzufinden, durch welches das Fuselöl *vollständig* vom Alkohol gesondert werden könnte. Ich habe alle, in dieser Beziehung gemachten, Vorschläge geprüft, mich aber auch dabei überzeugt, dafs durch keines der angegebenen Mittel der Branntwein *total* entfuselt werden kann, obgleich die Menge des noch vorhandenen und durch die bisher bekannt gewordenen Prüfungsmittel wechselsweise nachweisbaren Fuselöls so gering ist, dafs seine Einwirkung auf den Organismus als nicht vorhanden angesehen werden darf. — Weder Digestion, noch Destillation mit Kohle, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure, mit Chlorkalk, mit Kali, mit Natron und Wasser, mit Mandel- oder Oli-

venöl, mit Alaun u. s. w. lieferten einen *absolut* fuselfreien Alkohol, *wenigstens nicht nach einmaliger Rectification über die genannten Materien.* Es wird dieses Oel, wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol, von diesem so versteckt und eingehüllt, daſs die feinsten Geruchswerkzeuge es nicht mehr wahrzunehmen im Stande sind, wohl aber chemische Agentien es wieder hervorrufen können, wie ich weiter unten zeigen werde. Unter allen zur Entfuselung des Branntweins vorgeschlagenen Stoffen fand ich stets das *Aetzkali* am wirksamsten, sowohl beim Korn-, als auch beim Kartoffelbranntweine. Wird nämlich Branntwein damit (und besonders unter Zusatz von frisch geglühten Kohlen) destillirt, so erhält man einen Weingeist, dessen Geruch und Geschmack nichts zu wünschen übrig lassen. Das Fuselöl wird dabei verseift und sein eigenthümlicher Riechstoff scheint dabei auf eine eigenthümliche Weise modificirt und vom Kali chemisch gebunden zu werden. Dieses Verhalten des Kalis zum Fuselöle benützte ich, um durch dasselbe die Abstammung der verschiedenen geistigen Flüssigkeiten nachzuweisen, was in der That auf eine überraschende Weise, besonders bei den durch Destillation erhaltenen geistigen Flüssigkeiten, möglich wird.

Das Fuselöl des aus verschiedenen Substanzen bereiteten Weingeistes unterscheidet sich wesentlich von einander durch einen eigenthümlichen Geruch. Das der Kartoffeln riecht ganz anders, als das des Kornbranntweins, des Rums, des Aracks u. s. w. Durch diesen specifischen Geruch läſst sich daher nicht nur sicher und schnell der Kornbranntwein vom Kartoffel-

branntwein unterscheiden, sondern bei einiger Uebung und Gewöhnung ist man selbst im Stande, mit Kartoffelbranntwein vermischten Kornbranntwein, mit Korn- oder Kartoffelbranntwein vermischten oder daraus bereiteten Rum zu erkennen. — Jeder, der darüber ein entscheidendes Urtheil fällen will, mufs freilich diese Gerüche erst im reinen Zustande wahrgenommen haben, oder mufs sie zur Vergleichung vorräthig haben, was, so paradox es auch klingt, doch, wie ich zeigen werde, auf einfache Weise leicht möglich ist, um dem Gedächtnifs in schwierigen Fällen zu Hülfe zu kommen.

Es ist zwar schwer, den Geruch und Geschmack eines Stoffs in genau und scharf bezeichnenden Worten auszudrücken, denn *de gustibus et saporibus non est disputandum*; allein der Geruch des *verseiften und nachher wieder in Freiheit gesetzten Kartoffelfusels* ist so wesentlich verschieden von dem aller anderen Fuselarten, dafs man ihn nur einmal wahrgenommen zu haben braucht, um ihn für immer zu behalten. Er ist im höchsten Grade widrig, nauseös, bewirkt im concentrirten Zustande Zusammenschnürung des Schlundes, reitzt zum Erbrechen, verursacht eingeathmet heftiges Kopfweh, Schwindel, Erschlaffung der Extremitäten u. s. w., und läfst sich immer noch unterscheiden, auch wenn er mit anderen Gerüchen gleichzeitig auftritt. Der Geruch des Kornfusels ist ebenfalls unangenehm, bringt in concentrirtem Zustand ähnliche Zufälle hervor, jedoch stets in geringerem Grad, und der Geruch ist mehr Sauerteig ähnlich.

Will man nun einen Weingeist, der für sich, und auch beim Vermischen mit Wasser, nicht den minde-

sten Fuselgeruch mehr wahrnehmen läfst, darauf prüfen, so darf man nur 2 bis 4 Loth desselben mit 3 bis 6 Gran, zuvor in einigen Tropfen Wasser gelösten, Aetzkali schütteln, und sodann bis auf ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Drachmen Rückstand über einer Weingeistlampe in einem Schälchen langsam verdampfen, und diesen Rückstand hierauf mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Quentchen gewässerter Schwefelsäure in einem Stöpselgläschen übergiefsen, umschütteln und den Stöpsel öffnen, und sogleich wird der eigenthümliche Geruch des Korn- oder Kartoffelfusels hervortreten.

Zur Prüfung der gewöhnlichen Branntweinarten braucht man gar nicht einmal so sorgfältig zu operiren, sondern 2 bis 4 Loth derselben werden mit 4—8 Gran Aetzkali zusammengebracht, durch rasches Sieden bis auf ungefähr $\frac{1}{2}$ Loth Rückstand verdunstet, und ohne Weiteres in der Schale oder in einem Cylindergläschen mit gewässerter Schwefelsäure übergossen, worauf sogleich der eigenthümliche Geruch des Korn- oder Kartoffelfusels zum Vorschein kömmt. Das ganze Verfahren hält nur wenige Minuten auf, kann von jedem Laien ausgeführt werden, und gewährt ein sicheres, leichtes und bisher unbekanntes Unterscheidungsmittel des aus verschiedenen Substanzen bereiteten Branntweins. Ich habe auf diese Weise, aufser Kartoffel- und Kornbranntwein, auch Franzbranntwein, Rum, Arack geprüft, und höchst überraschend tritt immer ein, einer jeden dieser Flüssigkeiten eigenthümlicher, specifischer Geruch auf, und giebt bei nur einiger Gewöhnung und Uebung eben so sichere Anzeigen über deren Vorhandenseyn selbst in quantitati-

ver Hinsicht, wie dieſs die unorganischen Reagentien durch Farbenänderung, Trübung, Niederschläge u. s. w. bei anderen gröberen Stoffen zu thun pflegen.

Die verschiedenen Fuselgerüche lassen sich dadurch leicht vorräthig halten, (wenigstens für einige Zeit, denn zu lange aufbewahrt verändern sich dieselben, wenn das Glas oft geöffnet wird, so daſs das verseifte und durch Säure wieder abgeschiedene Kartoffelfuselöl an der Luft nach 5 — 8 Wochen alles Unangenehme verliert und einen Münzen - ähnlichen Geruch bekömmt) daſs man verschiedene Branntweinarten auf die angegebene Weise mit Aetzkali und Schwefelsäure behandelt, und in Stöpselgläsern, mit dem Namen der Branntweinart signirt, aufhebt. Beim jedesmaligen Oeffnen des Stöpsels nimmt man den specifischen Geruch wahr.

Aber nicht blos als Erkennungsmittel der verschiedenen Branntweinarten kann dieses Verfahren gebraucht werden, sondern es läſst sich höchst wahrscheinlich auch auf die verschiedenen Weine ausdehnen. Man kann mittelst desselben nicht nur jede Beimischung des Weingeistes beim Weine nachweisen, sondern selbst die Weingeistart bestimmen. Obgleich, so weit meine bis jetzt in dieser Beziehung angestellten Versuche reichen, die Weinarten, wenn sie auf gleiche Weise mit Kali und Schwefelsäure behandelt werden, nicht ihren frühern eigenthümlichen Geruch zeigen: so wird doch durch diese Behandlungsweise ein so eigenthümlich starker Geruch entwickelt, daſs durch denselben jede Weinsorte unterschieden werden kann. Meine Versuche darüber erstrecken sich nur auf einige französische Weine, auf Madeira und Johannisbeerwein.

Den schädlichen Wirkungen zu Folge, welche diese Fuselriechstoffe auf mich äufserten, mufs ich dieselben als Träger der Wirksamkeit der Fuselöl-Talg- und Oelsäuren ansehen. Das Einziehen derselben durch die Geruchswerkzeuge in concentrirtem Zustande verursachte mir mindestens Kopfweh, Schwindel und Erschlaffung der untern Extremitäten. Ich beschäftigte mich in diesem Sommer viel damit, da ich für die kurländisch-ökonomische Societät Untersuchungen des Kartoffelbranntweins auf Blausäure u. s. w. anstellte, die jedoch, nebenbei gesagt, nicht darin angetroffen wurde und zu welchen Vermuthungen vielleicht ein entfernt Blausäure ähnlicher Geruch, so wie wahrgenommene giftige Wirkungen des vielleicht viel Fuselöl haltigen, oder aus verdorbenen Kartoffeln bereiteten Branntweins Veranlassung gegeben haben mögen. Auffallend ist es jedoch, dafs das verseifte und durch Schwefelsäure wieder abgeschiedene Kartoffel-Fuselöl (die Kartoffelfusel-Oel- und Talgsäure) auf junge Hühner nicht giftig wirkte; denn obschon dessen Riechstoff auf mich die eben bemerkte Wirkung äufserte, so schienen die Hühner doch von 4 bis 6 Gran desselben, auf Brodkrume beigebracht, gar nicht afficirt zu werden.

Dorpat, am 15/27. Juli 1831.

---

2. *Ueber Oxal-, Ameisen- und Essigsäure,*

von

J. W. Döbereiner.

Die von *Gay-Lussac* beobachtete Bildung der Ameisensäure bei pyro-chemischer Zersetzung des

Hydrates der Oxalsäure findet auch Statt, wenn Sauerkleesalz (*Bioxalas kalicus*) gelinde nur so lange erhitzt wird, bis alles Krystallwasser desselben ausgetrieben und die freie Säure zerstört ist. Das Destillat ist eine wasserklare, höchst stechend riechende Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit Kreide eine kleine Menge oxalsauren Kalk und eine grofse Menge Kalkformicat liefert. Das rückständige Salz ist neutrales oxalsaures Kali, welches keine Spur von Ameisensäure enthält. Da nach *C. Gmelin's* Beobachtung auch Ameisensäure entsteht, wenn verdünnter Alkohol durch Behandlung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure partiell oxydirt wird: so sollte man vermuthen, dafs diese Säure auch in demjenigen Processe gebildet werden müsse, in welchem der Alkohol durch die Thätigkeit des Platinmohrs bestimmt wird, sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu Essigsäure zu verbinden. Diefs geschieht aber nicht, sondern man erhält blos reine Essigsäure und, wenn nicht genug Sauerstoffgas vorhanden war, Sauerstoffäther, welcher sich mit der Säure mischt. Dieser Aether ist es, welcher bei Behandlung mit Kaliauflösung jene gelbe harzartige Materie liefert, die *Liebig* als ein zweites Product der durch Platinmohr bedingten Oxydation des Alkohols betrachtet, von mir aber als das Resultat der Reaction des Kalis auf den Sauerstoffäther erkannt worden ist.*) Wird letzterer mit Platinmohr und Sauerstoffgas in Berührung erhalten, so oxydirt er sich bald zu Essigsäure und hört dann auf, vom Kali zersetzt zu werden. Ich habe das Ver-

*) *Döbereiner's* Beiträge zur physikalischen Chemie 1824. Heft 1. S. 86 ff.

fahren der Bildung der Essigsäure durch Oxydation des Alkohols in der von mir besorgten neuen Auflage von *Bucholz's* Theorie und Praxis S. 444 u. S. 450 beschrieben. Ist man im Besitze von 20 bis 30 Pfund Platinmohr, so kann man bei Befolgung desselben alltäglich 250 bis 300 Pfund Branntwein in concentrirten Essig, bestehend aus 1 Atom Säure und 11 bis 12 Atomen Wasser, verwandeln. Man hat in Frankreich die Bildung der Essigsäure zum Gegenstand einer Preisfrage gemacht, und ich darf wohl erwarten, dafs die Preisbewerber und die Preisvertheiler meine, in jener Schrift mitgetheilten, durch eine grofse Reihe von Versuchen gewonnenen, Erfahrungen benützen und berücksichtigen werden.

Nachtrag des Herausgebers.

Der Herausgeber hat oben (S. 151) angegeben, dafs es ihm nicht gelungen sey, durch Oxydation des Alkohols mittelst feinzertheilten Platins, ganz *reine* Essigsäure darzustellen, zugleich aber sich gern beschieden, dafs es ihm lediglich an der Kenntnifs einiger dazu erforderlicher Handgriffe gefehlt haben möge. Um so mehr wird es daher am Platze seyn, das von dem berühmten Entdecker jenes merkwürdigen Processes geprüfte und, als den erwünschtesten Erfolg gewährend, empfohlene Verfahren hier nachträglich mitzutheilen, nach den in der vorigen Notiz von demselben bezeichneten Beschreibungen, welche dem Herausgeber früherhin leider entgangen waren. Möglich wäre es, dafs derselbe bei seinen eigenen Versuchen nur defswegen nicht zum Ziele gelangte, weil er mit zu geringen

Quantitäten arbeitete; vielleicht auch waren seine Platinpräparate nicht von der zu diesem Zweck erforderlichen Güte.

„Das dabei zu befolgende Verfahren,“ heiſst es in *Döbereiner's* neuen Ausgabe der *Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten* unseres verewigten *Bucholz* (Leipzig und Basel, bei *H. A. Rottmann* 1831. XVIII u. 759 S. in 8. mit 1 Kupfertafel) S. 444, „besteht darin, daſs man in einem groſsen Glaskasten mit dachförmiger Zuspitzung mehrere ganz flache Gefäſse von Glas, Porcellan oder Holz so auf und über einander stellt, daſs sie 3 bis 4, mehrere Zoll hoch von einander und von dem Boden des Kastens entfernt stehende, Reihen bilden, jedes einzelne Gefäſs dann 1 Linie hoch mit schwach befeuchtetem Platinmohr bedeckt, und auf den Boden des Kastens so viel Alkohol, Weingeist oder Branntwein bringt, als durch den Sauerstoff der in dem Kasten enthaltenen Luft oxydirt werden kann (der Sauerstoff von 1000 Kubikzoll Luft oxydirt 110 Gran absoluten Alkohol zu 122 Gran reiner Essigsäure und 64,5 Gr. Wasser). Man setzt den ganzen Apparat in einen hellen (von der Sonne oder dem Tageslichte beleuchteten) Raum, dessen Temperatur $= + 20$ bis $30°$ Cels. ist, und befördert die Verdunstung der in ihm enthaltenen geistigen Flüssigkeit durch einige in dieselbe eingehängte Bogen oder Blätter Flieſspapiers. Nach wenigen Minuten beginnt der Proceſs der Oxydation des in Dampf verwandelten Geistes, wobei der Platinmohr sich so sehr erwärmt, daſs die gebildete Essigsäure die Dampfform annimmt; sie verdichtet sich aber schnell an der

innern Oberfläche der Glaswände zur tropfbaren Flüssigkeit, von wo sie in Streifen auf den Boden des Kastens abfliefst. Diese Erscheinungen dauern bei der angegebenen Temperatur, und wenn der Platinmohr fortan dem Einflusse des Tageslichts ausgesetzt ist, 6, 8 bis 12 Stunden lang, und dann findet man allen Alkohol in Essigsäure verwandelt. Der Platinmohr erleidet bei dieser Metamorphose des Alkohols keine Veränderung, aber die eingeschlossene Luft wird dabei vollständig desoxydirt, und man mufs daher den Kasten, wenn der Oxydationsprocefs zu Ende ist und die dampfförmige Säure sich abgekühlt und verdichtet hat, einige Zeit öffnen, damit derselbe mit frischer Luft erfüllt werde. Hat man einen Glaskasten von 12 Kubikfufs Capacität, und befinden sich in demselben 6 — 9 Unzen Platinmohr ausgebreitet, so kann man jeden Tag mehr als 1 Pfund absoluten Alkohol (oder 2 Pfund Weingeist, oder 3 Pfund Branntwein) in Essigsäure verwandeln; nur mufs man den Glaskasten von Zeit zu Zeit einige Augenblicke öffnen, damit immer frische Luft eintreten und die desoxydirte Luft entweichen könne. Die Essigsäure, welche man auf diese Art gewinnt, ist so rein, dafs man sie unmittelbar zu allen chemischen, pharmaceutischen und galenischen essigsauren Präparaten verwenden kann."

---

3. *Ueber das Verhalten des essigsauren Bleioxyds in der Hitze und die dabei erhaltenen Producte,*

von

C. Matteucci. *)

Wird neutrales essigsaures Bleioxyd gelind erhitzt, so kommt es bei 57°,5 in Flufs, verliert Was-

*) Zusammengestellt aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XXXXVI. S. 429 ff. und dem *Journ. de Chim. méd.* 1831. Jul. S. 419 ff. von *Ad. Duflos.*

ser, geräth endlich unter allmäliger Zunahme der Temperatur bei 100 ° ins Sieden, und erstarrt etwas darüber wieder zu einer sehr weifsen Masse, welche wasserfreies essigsaures Bleioxyd ist. Wird dieses abermals über jene Temperatur hinaus erhitzt, bei welcher es erstarrte, so erleidet es eine zweite Schmelzung und wird bei 280 ° wieder vollkommen flüssig. Es siedet eine Zeit lang, wird braun und gesteht endlich bei 656 ° von Neuem zu einer schmutzig weifsen Masse, ohne alles krystallinisches Ansehen, welche drittel-essigsaures Bleioxyd ist. Die binnen dieses zweiten Zeitraums entwickelten Producte bestehen zum gröfsten Theil aus Essigsäure mit geringen Spuren von brenzlichem Essiggeiste. Von dem Zeitpuncte des zweiten Erstarrens an bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes erhält man letztern in gröfserer Menge zugleich mit vieler Kohlensäure. Diesen brenzlichen Essiggeist, welchen sich Herr *Matteucci* durch trockene Destillation von essigsaurem Baryt oder Kalk aus einer Porcellanretorte in hinreichender Quantität zu verschaffen wufste, hat er einer näheren Untersuchung unterworfen und mehrere interessante Eigenthümlichkeiten desselben beobachtet, welche sich in den früheren Arbeiten *) über dieses Product der trockenen Destillation essigsaurer Salze überhaupt nicht verzeichnet finden.

Das etwas Essigsäure haltige Destillat wurde neutralisirt, dann bei gelinder Wärme zu wiederholten Malen über Chlorcalcium rectificirt, und durch Hinwegleiten über glühendes Kupferoxyd zerlegt. Diese

*) Eine vollständige Zusammenstellung dieser Arbeiten findet man in *Gmelin*'s Handbuch II. S. 341.

Analyse ergab als das Mittel aus mehreren Untersuchungen:

6,4039	Wasserstoff	=	3 Vol.
59,8600	Kohlenstoff	=	5 »
33,7361	Sauerstoff	=	1 »

welche Verhältnisse der Verfasser durch eine secundäre Zusammensetzung aus:

1 Vol.	Essigsäure	$O^3 C^8 H^6$
1 »	Wasserdampf	O — H^2
4 »	Kohlenwassersoff	— $C^{12} H^4$
		$O^4 C^{20} H^{12}$

darstellt, für deren Richtigkeit er in dem anderweitigen Verhalten des Brenzessiggeistes hinreichende Belege zu finden glaubt.

Sich selbst überlassen, erfährt nämlich dieser Körper sehr bald eine Zersetzung; es wird Essigsäure erzeugt, und eine Substanz von öligem Ansehen abgeschieden, wodurch die Flüssigkeit sauer und milchig wird. Diese Veränderung findet zuweilen schon Statt, wenn die Flüssigkeit erst einige Minuten dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen ist.

Mit Kali oder Kalk in Berührung gebracht und erwärmt, zersetzt sich der Brenzessiggeist bald; man erhält essigsaure Salze und die ölige Substanz wird abgeschieden. Zu 1 oder 2 Decigrm. der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, trübt sich der Geist bald, klärt sich aber nach 12 Stunden wieder, sowohl im zerstreuten Licht, als auch im Finstern; die Oberfläche der Flüssigkeit findet sich nun mit einer Schicht der grünlichen öligen Substanz bedeckt, welche beim Zusatze von Wasser fest wird. Das Chlorgas ist zum gröfsten Theil in Chlorwasserstoff verwandelt; die Flüssigkeit reagirt stark sauer, besitzt einen sehr stechenden Geruch und

enthält Salz- und Essigsäure. Läfst man eine geringe Menge Chlor auf den Brenzessiggeist einwirken, so erhält man, statt der öligen Flüssigkeit, eine in äufserst feinen Nadeln krystallisirte Substanz, welche durch Erhitzung in einen öligen Körper übergeht. Dieser ölige Körper zeigt sich, nach vollständiger Entfernung aller anhangenden Säure, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Er besitzt einen sehr aromatischen Geruch, und nimmt, der Luft ausgesetzt, nach einigen Tagen eine schöne grüne Farbe an. Nachdem sich Herr *Matteucci* von der Abwesenheit des Chlors in diesem Körper überzeugt hat, glaubt er denselben als eine, dem Naphthalin und dem süfsen Weinöl analoge, Zusammensetzung aus Kohlenstoff und Wasserstoff betrachten zu müssen, welche in obiger Zusammensetzung die Basis des Brenzessiggeistes constituirt. — Der Verfasser hat endlich auch noch das Verhalten des Brenzessiggeistes gegen Kalium untersucht und hierüber Folgendes beobachtet: Als eine kleine Quantität Kalium in einer Glasröhre mit Brenzessiggeist übergossen wurde, so fand eine lebhafte Einwirkung und Wärmeentwickelung Statt. Die Flüssigkeit verdickte sich und wurde braun. Nach einigen Augenblicken sammelte sich ein öliger Körper von schön grüner Farbe und einem der Münze ähnlichen Geruch über der Oberfläche. *Matteucci* hält diesen Körper für identisch mit dem durch Einwirkung des Chlors erhaltenen. Die übrige Flüssigkeit enthielt essigsaures Kali.

---

4. *Ueber die überoxydirte Chlorsäure und einige Salze derselben,*

von

Sérullas. *)

I.

Als in einem der vorhergehende Hefte (II. 3. 387) von der Anwendung der überoxydirten Chlorsäure als Scheidungsmittel des Kalis vom Natron die Rede war, **)

---

*) Ausgezogen und zusammengestellt aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLV. 270 ff. u. XLVI. 294 ff. u. 323 ff. von *Ad. Duflos.* — In Bezug auf die, im Verfolge seiner Abhandlungen gebrauchte, Nomenklatur spricht sich *Sérullas* in einer Note also aus: „Ich glaubte nicht, für die beiden bekannten Säuren des Chlors die Namen chlorige Säure (*acide chloreux*) und Chlorsäure (*acide chlorique*), anstatt Chlorsäure und überoxydirte Chlorsäure (*acide oxichlorique, perchlorique*), gebrauchen zu dürfen, wiewohl mir diese Umänderung nothwendig scheint; um jede Zweideutigkeit zu vermeiden, ist es angemessener, zu warten, bis die beiden anderen Sauerstoffverbindungen des Chlors besser ausgemittelt seyn werden, als jetzt." — Was die hier berührte Nothwendigkeit einer Namenänderung der Chlorsäuren anlangt, so ist diese zwar nicht ganz unwahrscheinlich, doch dürfte unserer bisherigen Chlorsäure dann vielmehr die Bezeichnung *Unterchlorsäure* (*acide hypochlorique*) zukommen, wie bereits von *Berzelius* (in seinem Lehrb. I. S. 511.) hervorgehoben worden ist. *Duflos.*

Wie es scheint, ist indeſs die gegenwärtige Nomenklatur beizubehalten, und die Analogie der Zusammensetzung der Chlorsäuren mit den Säuren der Stickstoffreihe nicht aus dem Auge zu verlieren, wenn nämlich die bisher angenommene Zusammensetzung der überoxydirten Chlorsäure aus 2 MG. Chlor und 7 MG. Sauerstoff die richtige ist. Was *Sérullas* und neuerdings *Liebig*, bei Wiederholung der Versuche des französischen Chemikers, beiläufig darüber anführen, gewährt keine Entscheidung, insofern bei Zersetzung des überchlorsauren Kalis durch Hitze mit dem Sauerstoff ein wenig Salz sich verflüchtigen soll. (*Geiger's* und *Liebig's* Magazin May 1831. S. 129 Anm.) Hr. Prof. *Mitscherlich* giebt aber in seinem Lehrbuche (S. 403) auch an, daſs sie aus 2 Maſs Chlor und 7 Maſs Sauerstoff bestehe, und in ihren Salzen 7 Mal den Sauerstoff der Basis enthalte; der Analogie gemäſs nennt er sie *Ueberchlorsäure.* *Schw.-Sdl.*

**) „Dieses Mittel ist in jedem Falle so gut für den bezeichneten Zweck," bemerkt Herr Prof. *Liebig*, (a. a. O. S. 128) „als wie die Weinsteinsäure. Vorzüge von der

wurde schon beiläufig erwähnt, daſs wir Herrn *Sérullas* die Entdeckung eines Verfahrens, obige Säure durch Destillation der Chlorsäure zu bereiten, verdanken. Das Nähere in dieser Beziehung ist Folgendes:

Man hatte bisher angenommen, daſs die Chlorsäure, wenn sie der Destillation unterworfen werde, zum Theil unzersetzt überdestillire, zum Theil in Chlor- und Sauerstoffgas zerfalle; *Sérullas* fand jedoch durch Versuche, daſs die überdestillirte Säure keinesweges Chlorsäure, sondern vielmehr überoxydirte Chlorsäure sey, welche dadurch entsteht, daſs ein Theil der Chlorsäure unter dem Einflusse der Wärme in Chlor und Sauerstoff zerfällt, von welchem letzteren ein Theil sich mit der nicht zersetzten Chlorsäure verbindet und also die überoxydirte Säure erzeugt Den Gang des Processes beschreibt *Sérullas* folgendermaſsen:

Wenn man Chlorsäure destillirt, geht anfänglich Wässerigkeit über, welche man nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen als unnütz weggieſsen kann; alsdann zeigt sich eine farblose, schwere, an den Wänden der Retorte herabflieſsende Flüssigkeit, die man durch Steigerung der Temperatur, welche besonders gegen das Ende sehr stark seyn muſs, in die Vorlage übertreibt.

Die destillirte Säure besitzt anfänglich eine schwache Rosenfarbe, wahrscheinlich in Folge eines geringen, aus dem chlorsauren Kali herrührenden, Gehalts

---

Platinsolution und der Kohlenstickstoffsäure, welche letztere mit Kali ein Salz bildet, das wenigstens 260 Theile Wasser von 150° zur Auflösung bedarf, wird es aber nur in ganz seltenen Fällen haben." (Vgl. unten S. 246.)

an Mangansäure; bei weiterer, mittelst Eindampfens in einer Schale vorgenommenen, Concentration wird sie farblos. Um die Gewifsheit zu haben, dafs sie vollkommen rein sey, kann man sie auch einer zweiten Destillation unterwerfen.

Die Dichtigkeit, bis zu welcher *Sérullas* die überoxydirte Chlorsäure durch Eindampfen zu concentriren vermochte, verhielt sich zu der des Wassers wie 1,65 : 1; in diesem Zustande raucht sie an der Luft, und zieht so begierig Feuchtigkeit an, dafs 10 Grm. davon nach 24 Stunden 1,8 Grm. und nach 10 Tagen 8 Grm. an Gew. zugenommen hatten. Sie erlitt weder durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff, noch durch Sieden mit Alkohol eine Veränderung; sie entzündete auch nicht Papier, ertheilte aber demselben die Eigenschaft, beim Auflegen auf glühende Kohlen lebhafte Funken mit heftigem Knistern und zuweilen mit Detonation umherzusprühen. Wurde sie in einer Röhre bis zum Sieden erhitzt und ein Streifen trockenes Papier dem Dampf an der Oeffnung der Röhre genähert, so entzündete sich das Papier mit Lebhaftigkeit.

Als Herr *Sérullas*, im Verfolge seiner Untersuchungen, die Erfahrung gemacht hatte, dafs die überoxydirte Chlorsäure fähig sey, mit dem Cinchonin eine vollkommen krystallisirte saure Verbindung einzugehen, so wurde er hierdurch veranlafst, in Beziehung auf die früher von ihm ausgesprochene Ansicht, dafs wohl charakterisirte saure Salze im Allgemeinen nur aus der Verbindung einer starren (d. h. des starren Zustandes fähigen) Säure mit einer Base hervorgehen, zu untersuchen, ob die überoxydirte Chlorsäure in den starren Zustand zurückgeführt werden könne. Als Entwässerungsmittel bediente er sich der concentrirten Schwefelsäure und fand seine Vermuthung gegründet.

Folgende Verfahrungsweise beschreibt *Sérullas* als die geeigneteste zur Darstellung der krystallisirten über-

oxydirten Chlorsäure. Man bringt nach einander concentrirte Schwefelsäure und rauchende, wasserhaltige überoxydirte Chlorsäure, in dem Verhältnisse von 4 bis 5 Theilen der erstern auf 1 Theil der letztern, mittelst einer langen Röhre in eine kleine nicht tubulirte Retorte, deren Hals ohne Anwendung eines Pfropfens in eine gekrümmte und an einem Ende ausgezogene Röhre mündet. Man erwärmt die Retorte bis zum Sieden des Inhalts, und sieht alsbald eine Flüssigkeit in der, durch kaltes Wasser abgekühlten, Röhre langsam herabfliefsen, während durch das ausgezogene Ende dicke weifse Dämpfe entweichen. Man mufs die Operation unterbrechen, bevor sich noch das Gemisch zu färben beginnt, und sobald ein Tropfen Flüssigkeit über die erstarrte Masse herabfliefst, ohne selbst zu erstarren, indem bei Fortsetzung der Destillation das, aus der Zersetzung eines Theiles der Chlorsäure hervorgehende, Wasser mit übergehen und die Krystalle wieder auflösen würde. Aus derselben Ursache darf man auch nur kleine Mengen Säure, 8 bis 10 Grm., auf ein Mal in Arbeit nehmen.

Die erstarrte Säure stellt sich theils in gestaltloser Masse, theils in langen Krystallen dar, welche als vierkantige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung erscheinen, und, wie *Sérullas* glaubt, das Minimum an Wasser enthalten. Sie kommt bei + 45 ° C. in Flufs; wenn sie in diesen Zustand in Wasser gegossen wird, so entsteht bei jedesmaligem Eintröpfeln ein Brausen, gleich dem, welches vom glühenden Eisen im Wasser hervorgebracht wird.

II.

Obgleich die im Obigen beschriebene Darstellungsweise der überoxydirten Chlorsäure schon bedeutende Vorzüge von dem äufserst gefahrvollen Verfahren des Grafen *Stadion* darbietet, so ist es doch *Sérullas* gelungen, noch eine weit einfachere aufzufinden, welche sich auf eine nicht minder interessante Beobachtung

gründet, als diejenige von der Umwandelung der Chlorsäure in überoxydirte Chlorsäure durch einfache Destillation. Dieser scharfsinnige Chemiker fand nämlich bei genauerer Erforschung des Vorganges bei Bereitung von Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali: dafs letzteres Salz beim Erhitzen nicht, wie man irrthümlich angenommen hat, unmittelbar in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt, sondern dafs sich zuerst durch Uebertragung eines Theils des, aus der Zersetzung eines Antheiles vom chlorsauren Kali hervorgehenden, Sauerstoffs auf das unzersetzte chlorsaure Kali überoxydirt chlorsaures Kali bildet. Den Vorgang selbst beschreibt *Sérullas* folgender Mafsen: Wenn man chlorsaures Kali in einer Glasröhre oder in einem Porcellantiegel bei gemäfsigter Wärme erhitzt, so verdickt sich nach einem, eine gewisse Zeit hindurch fortgesetzten, Kochen die Masse, und es tritt ein Zeitpunct ein, wo die Sauerstoffgasentwickelung nur durch Steigerung der Temperatur weiter unterhalten werden kann. Wenn man nun die Operation abbricht, die rückständige Masse nach dem Erkalten in kochendem Wasser löst und filtrirt, so scheidet sich während des Erkaltens eine bedeutende Menge überchlorsaures Kali in kleinen glänzenden Krystallen aus. Von 40 Grm. angewandten chlorsauren Kali's erhielt *Sérullas* in einem Versuch 17,5 Grm. wohl krystallisirtes überoxydirtchlorsaures Kali, wovon die 600 Grm. betragende Mutterlauge vielleicht noch gegen 5 Grm. zurückhielt. Es leuchtet jedoch ein, dafs die Menge des Productes verschieden ausfallen kann, je nachdem die Zersetzung mehr oder weniger vollständig ausgeführt oder auch zu weit getrieben worden ist.

Sérullas hat sich bemüht, die verschiedenen Temperaturgrade zu bestimmen, bei welchen die Zersetzung des chlorsauren und des überchlorsauren Kali's beginnt, um vielleicht hieraus für die richtige Ausführung der Operation Vortheil ziehen zu können. Hierbei hat

er sich überzeugt, dafs *Stadion's* Angabe, welcher zu Folge die Zersetzung des überoxydirt-chlorsauren Kalis schon bei 200° beginnt, auf einem Irrthume beruht, indem er selbst im kochenden Quecksilberbad, also bei einer Temperatur zwischen 350° und 360°, noch keine Zersetzung weder des einen, noch des anderen Salzes bemerken konnte. Bei einem Versuche, wo zwei Röhren, wovon die eine 1 Grm. chlorsaures Kali, die andere eben soviel überchlorsaures Kali enthielt, gleichzeitig in einer schmelzenden Legirung allmälig erhitzt wurden, trat die Zersetzung des letztern Salzes drei Minuten später ein, als die des ersteren. Zwar konnte *Sérullas* wegen Mangel eines passenden Thermometers den Temperaturunterschied nicht untersuchen, doch hält er ihn für grofs genug, um bei genauer Leitung der Operation das chlorsaure Kali, ohne erheblichen Verlust, in überchlorsaures Kali umwandeln zu können. Aufserdem giebt er noch folgende Probe an, mit deren Hülfe man bei Arbeiten im Kleinen den Zeitpunct erforschen kann, wo die Umwandelung des Salzes vollendet ist. Man taucht gegen das Ende der Operation von Zeit zu Zeit einen Platinspatel in die schmelzende Masse, pülvert den Antheil Salz, welcher daran haften geblieben ist, und übergiefst ihn in einem Uhrgläschen mit einigen Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist kein chlorsaures Kali mehr vorhanden; wird sie aber gelb gefärbt, so läfst sich aus der Intensität der Farbe auf die gröfsere oder geringere Menge des noch vorhandenen chlorsauren Salzes schliefsen. Diese Probe, welche, wie schon erwähnt wurde, bei Arbeiten im Kleinen genau ist, kann bei Arbeiten mit beträchtlicheren Quantitäten chlorsauren Kalis, aus leicht begreiflichen Ursachen, nur approximative Resultate gewähren, und es ist in diesem Fall angemessener, mit dem Erhitzen aufzuhören, bevor noch die vollständige

Umwandelung geschehen ist.*) Das überoxydirte chlorsaure Kali kann von dem rückständigen chlorsauren Kali eben so, wie vom Chlorkalium, durch Krystallisation geschieden werden, da beide letzteren Salze viel leichter löslich sind, als ersteres. Um aus dem so erhaltenen überoxydirt-chlorsauren Kali die überoxydirte Chlorsäure abzuscheiden, hat sich *Sérullas* mit Erfolg der Kieselfluorwasserstoffsäure bedient, indem er die Salzlösung mit jener Säure versetzte, die Flüssigkeit abdampfte, filtrirte, abermals abdampfte, wieder filtrirte und endlich aus einer kleinen Retorte abdestillirte.

III.

Sérullas hat eine Reihe von überchlorsauren Salzen, welche, mit Ausnahme des Kalisalzes, bis jetzt kaum dem Namen nach bekannt waren, dargestellt und beschrieben. Das Wesentliche hiervon besteht in Folgendem:

Ueberchlors. Kali: Dafs die überoxydirte Chlorsäure, vermöge ihrer Eigenschaft mit dem Kali ein schwerlösliches Salz zu bilden, sich vorzüglich zur Scheidung des Kalis von Natrum eignet, ist bereits früher hervorgehoben worden;**) wir wollen nur noch erwähnen, dafs *Sérullas* sich überzeugt hat, dafs

*) „Da die Unze chlorsaures Kali etwas mehr als 4 hessische Mafs" (oder gegen 8 preufsische Quart) „Sauerstoffgas giebt," bemerkt Herr Prof. *Liebig* (a. a. O. S. 128 Anm.) „so ist es vorzuziehen, den Gang der Zersetzung durch das entwickelte Sauerstoffgas zu reguliren. Man nimmt die Zersetzung in einer kleinen Retorte vor, und fängt das Gas mit gewöhnlichen Weinbouteillen auf. Hat man 1 Unze chlorsaures Kali genommen, so mufs man die Operation unterbrechen, sobald man 4 gewöhnliche Weinbouteillen voll Gas erhalten hat." Indem nämlich 2 MG. chlorsaures Kali mit 12 MG. Sauerstoff in 1 MG. überchlorsaures Kali mit 8 MG. Sauerstoff und 1 MG. chlorigsaures Kali mit 4 MG. Sauerstoff, welche letztere, indem dieses Salz zersetzt wird, entweichen, so wird, nachdem $\frac{1}{3}$ des ganzen Sauerstoffgehaltes im chlorsauren Kali entwichen ist, das rückständige Salz aus gleichen Aequivalenten Chlorkalium und überchlorsaurem Kali bestehen; aus 2 Unzen chlorsaurem Kali müssen demnach etwa 125 Gr. Sauerstoff ausgetrieben werden. *Schw.-Sdl.*

**) N. Jahrb. B. II. S. 387. (Vgl. oben S. 240.)

die Ueberchlorsäure in diesen Eigenschaften die Weinsteinsäure noch übertrifft, indem sie nicht allein letztere Säure aus ihrer sauren Verbindung mit Kali ausscheidet, so dafs sie durch Alkohol ausgezogen werden kann, sondern auch in einer kalten Lösung des doppeltweinsauren Kalis noch einen Niederschlag von überoxydirt chlorsaurem Kali erzeugt. *)

Ueberchlors. Natrum: zerfliefslich und im stärksten Alkohol löslich.

Ueberchlors. Baryt: zerfliefslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich, und durch langsames Abdampfen in langen Prismen krystallisirbar. Papier, was mit der Auflösung dieses Salzes getränkt ist, brennt mit schön grüner Flamme.

Ueberchlors. Strontian: zerfliefslich, in Wasser und Weingeist löslich; zur Syrupsdicke abgedampft, erstarrt es beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es ertheilt der Flamme eine Purpurfarbe.

Ueberchlors. Kalk: verhält sich wie das vorhergehende, mit Ausnahme, dafs er der Flamme nur eine röthliche Farbe ertheilt.

Ueberchlors. Magnesia: zerfliefslich, in Alkohol löslich, und in langen Prismen krystallisirbar.

Ueberchlors. Thonerde: zerfliefslich, in Weingeist löslich, Lackmus röthend, nicht krystallisirbar.

Ueberchlors. Lithion: zerfliefslich, in Weingeist löslich, krystallisirt durch langsames Abdampfen in durchsichtigen langen Nadeln.

Ueberchlors. Ammoniak: es ist neutral, wird aber während des Abdampfens sauer, wie die Ammoniaksalze überhaupt; es krystallisirt in sehr schönen, durchsichtigen, rechtwinkeligen Prismen mit schräger Zuspitzung. Es ist in der fünffachen Menge Wasser und etwas in Alkohol löslich.

Ueberchlors. Zink: zerfliefslich, in Weingeist löslich; krystallisirt in büschelförmig vereinigten Krystallen.

Ueberchlors. Cadmium: zerfliefslich, in Weingeist löslich; zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse eintrocknend.

Ueberchlors. Mangan: durch Doppelzersetzung von schwefelsaurem Manganoxydul mit überchlorsaurem Baryt; sehr zerfliefslich, in stärkstem Alkohol löslich; in langen Nadeln krystallisirbar.

---

*) *Sérullas* giebt das Verhältnifs der Löslichkeit des Weinsteins in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur = 1 : 60 an, was allerdings sehr von den Angaben von *Vogel* und *Osann* abweicht.

Ueberchlors. Eisenoxydul: krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche sich sehr lange unverändert an der Luft erhalten, aber endlich in Oxydsalz, mit Ausscheidung von Oxyd, übergehen.

Ueberchlors. Kupfer: zerfliefslich, in Alkohol löslich, Lackmus röthend; beim Verdampfen in blauen voluminösen Krystallen von undeutlicher Form krystallisirend. Auf glühende Kohlen geworfen, sprüht es Funken von herrlich blauer Farbe. Damit getränktes Papier brennt mit grüner Farbe.

Ueberchlors. Blei: nicht zerfliefslich, in gleich viel Wasser löslich; krystallisirt in kleinen zu Haufen vereinigten Prismen, von süfslichem, sehr herben und äufserst zusammenziehenden Geschmacke.

Ueberchlors. Quecksilberoxydul: durch unmittelbares Auflösen von frisch gefälltem und ausgesüfstem schwarzen Oxyd in überoxydirter Chlorsäure. Nicht zerfliefslich, krystallisirt durch Abdampfen in concentrisch gruppenförmig vereinigten Nadeln. Wird durch Ammoniak schwarz gefällt.

Ueberchlors. Quecksilberoxyd: durch unmittelbare Digestion von überschüssigem Oxyde mit Ueberchlorsäure; röthet Lackmus. Die Auflösung gab durch starke Concentration farblose, durchsichtige, sehr deutliche Krystalle, in Gestalt von tafelförmigen rechtwinklichen Prismen, welche zuweilen auch lang und verworren erscheinen. Sie sind zerfliefslich und von kurzer Dauer; die Auflösung wird durch Kali gelb, durch Ammoniak weifs gefällt. Vom Weingeiste wird das Salz zersetzt; es entsteht anfänglich ein weifser, flockiger Niederschlag, welcher dann röthlich erscheint und Oxyd ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit hält ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz zurück.

Ueberchlors. Silber: zerfliefslich, nicht krystallisirbar, in Alkohol löslich; die Auflösung wird vom Lichte gebräunt. Im trockenen Zustand erscheint es als ein weifses Pulver; durch starke Erhitzung in einer Glasröhre wird es flüssig und erleidet etwas unter der Rothglühhitze eine momentane Zersetzung. Papier, welches mit der Auflösung dieses Salzes getränkt, dann bei gelinder Wärme wieder getrocknet worden war, detonirte mit Heftigkeit, als es bis zu 195° oder 200° erhitzt wurde.

Das wichtigste Unterscheidungszeichen der überchlorsauren Salze von den chlorsauren besteht darin, dafs letztere durch Uebergiefsen mit concentrirter Schwefel- und Salzsäure gelb gefärbt werden, erstere aber unverändert bleiben.

Zur Elektricitäts-Lehre.

Ueber die Wirkungsabnahme und Wirkungswiederherstellung galvanischer Ketten,

von

G. Th. Fechner. *)

Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, die Wirkungsabnahme galvanischer Ketten allgemein als Function der Zeit ausdrücken zu können; indeſs haben mich doch meine Versuche über diesen Gegenstand zu mehreren sehr allgemeinen Bestimmungen geführt, die im Folgenden dargelegt werden sollen. Ich begnüge mich hier, blos die Resultate dieser Versuche nebst der schluſsweise beigefügten tabellarischen Zusammenstellung einiger Reihen derselben anzuführen, indem ich hinsichtlich des ganzen Details dieser Versuche und der Beziehung der Resultate auf dieselben auf meine, in Kurzem erscheinende, Schrift: „*Maſsbestimmungen über die galvanischen Ketten* **)" verweise, welche eine allgemeine Bearbeitung der galvanischen Kette mittelst quantitativer Bestimmungen auf dem Versuchswege enthält.

*) Einen Theil der hier vereinigten Thatsachen habe ich schon früher in meinem *Lehrbuch des Galvanismus* mitgetheilt, jedoch seit dem diesem Gegenstande ein viel ausführlicheres Studium gewidmet.

**) Ist nunmehr bereits erschienen in Leipzig bei F. A. Brockhaus (1831. XII u. 260 S. in 4. mit einer Steindrucktafel).

I. *Allgemeine Bestimmungen über den Gang der Wirkungsabnahme.*

1. Die Kraft jeder Kette ist für den ersten Anfang der Schliefsung am stärksten, und bleibt entweder erst eine gewisse, längere oder kürzere, Zeit merklich constant, um dann allmälig abzunehmen, oder sie nimmt gleich vom Anfang an merklich ab.

So gewifs es ist, dafs in jeder Kette mit gehörig blanken metallischen Oberflächen die Kraft zu Anfange der Schliefsung die möglichst stärkste ist, und so irrig hiernach die Ansicht erscheinen mufs, die elektrische Kraft brauche erst eine gewisse Zeit, sich nach der Schliefsung im vollständigen Grade zu entwickeln: eben so irrig ist andernseits die Annahme, dafs die Wirkungsabnahme allgemein in dem ersten Augenblicke nach der Schliefsung die gröfste sey; dagegen vielmehr umgekehrt häufig die ersten Oscillationen der, die Kraft messenden, Multipicatornadel nach der Schliefsung in merklichem Isochronismus vor sich gehen, und die Wirkungsabnahme ganz deutlich erst längere oder kürzere Zeit nach der Schliefsung sich zu entwickeln anfängt; wenn gleich in anderen Fällen, wo die Umstände, welche die Wirkungsabnahme beschleunigen, gehäuft oder einzeln im hohen Grade vorhanden sind, die Wirkungsabnahme auch schon unmittelbar von der Schliefsung an bemerklich werden kann. Oefters sieht man ganz deutlich, namentlich bei kleinen erregenden Oberflächen, nachdem die allerersten Oscillationen der Nadel in merklichem Isochronismus vor sich gegangen sind, die Schnelligkeit derselben sich ganz sichtbar und gleichsam plötzlich verlangsamen; *andere* Male kann ein merklich vollkommener Isochro-

nismus der Schwingungen sich 5 bis 15 Minuten und länger noch vom Anfange der Schliefsung an erhalten, und dann erst allmälig eine Wirkungsabnahme einzutreten beginnen; ich habe sogar Ketten beobachtet, wo binnen einer *halben*, ja einer *ganzen* Stunde gar keine merkliche Wirkungsabnahme zu spüren war (vgl. z. B. Tabelle I. *Kupfervitriollösung*).

2. Wenn die Wirkungsabnahme einmal im Gange ist, so ist sie um so rascher, je näher die Periode derselben dem Anfange der Schliefsung liegt, so dafs die Differenzen der Kraft, welche sie mit sich bringt, für gleiche Zeitunterschiede immer kleiner werden. Solchergestalt tritt mit der Zeit ein Zustand ein, wo die Kraft der Kette, vorausgesetzt dafs nichts an ihr geändert wird, selbst während Stunden für merklich constant angesehen werden kann; aber keineswegs absolut constant, indem für längere Perioden die Wirkungsabnahme immer noch merkbar wird, und es scheint überhaupt, dafs diese Abnahme keine Grenze findet. So wird z. B. bei einem Versuche, wo eine einfache Kette 5 Tage lang ununterbrochen in Salmiaklösung geschlossen blieb, noch ein merklicher Abfall der Kraftwerthe vom 4ten zum 5ten Tage beobachtet, der jedoch hier nur im Mittel der verschiedenen, am 4ten und 5ten Tage erhaltenen, Werthe bemerkbar wird, da, wenn eine Kette sehr lange geschlossen gewesen ist, dann öfters binnen längerer oder kürzerer Zeit kleine Schwankungen der Kraft zwischen einem Mehr oder Minder eintreten, die jedoch nicht hindern, dafs *im Mittel* die Kraftwerthe immer niedriger wurden.

Der Zeitpunct, wenn ein, für eine gewisse Zeit

als constant anzusehender Zustand der Kette merklich eintritt, ist bei Ketten verschiedener Anordnung sehr verschieden. Bei manchen concentrirt sich die Wirkungsabnahme gewissermaſsen auf die erste Zeit nach der Schlieſsung, es findet hier ein schneller Abfall der Kraft Statt, bald aber schreitet die Wirkungsabnahme nur noch sehr langsam vor, so daſs ein für merklich constant anzusehender Zustand bald erreicht ist; bei anderen schreitet die Wirkungsabnahme vom Anfang an langsam, aber lange, im beweglichen Grade, fort, und überhaupt finden in diesem Bezuge die allergröſsten Verschiedenheiten je nach der Anordnungsweise der Ketten Statt.

3. Die Wirkungsabnahme steht in gar keiner wesentlichen Abhängigkeit von der absoluten Anfangskraft der Kette, indem Ketten von gleicher anfänglicher Kraft den allerverschiedensten Gang der Wirkungsabnahme zeigen können, wofern die Umstände ihrer Anordnung verschieden sind. Auch können von zwei Umständen, die beide die Kraft der Kette zu erhöhen dienen, doch der eine die Wirkungsabnahme befördern, während der andere sie mindert. Erstes gilt z. B. von Verkürzung des Schlieſsungsdrahtes, letztes in der *Regel* von Verstärkung der Flüssigkeit durch Säure, wie die folgenden Sätze ergeben werden.

4. In zwei Ketten, die sich in allen Stücken, bis auf die Länge des festen oder flüssigen schlieſsenden Leiters gleich sind, erfolgt die Wirkungsabnahme langsamer in derjenigen Kette, welche durch den längern Leiter geschlossen ist (s. Tab. I u. II.); in gleichem Grade jedoch dann, wenn der Widerstand so-

wohl des kürzern als längern schliefsenden Leiters gegen den Widerstand der übrigen Theile der Kette verschwindet.

So war z. B. bei einem kleinen Plattenpaar in Brunnenwasser die Wirkungsabnahme merklich dieselbe, mochte die Kette durch die einfache oder ziemlich die 30fache Multiplicatorlänge geschlossen seyn. Zugleich aber waren hier auch die Anfangskräfte merklich gleich, zum Beweise, dafs selbst die 30fache Länge des Schliefsungsdrahtes keinen in Betracht kommenden Antheil des Gesammtwiderstandes ausmachte.

5. In Ketten, in denen Alles, bis auf die Zahl der (nach dem Principe der Säule combinirten) Plattenpaare, gleich ist, ist die Abnahme schneller in denjenigen Ketten, welche die gröfsere Anzahl Plattenpaare besitzen, mithin bei übrigens gleichen Umständen allgemein schneller in Säulen, als in einfachen Ketten (s. Tab. I.). Dieser Unterschied verschwindet jedoch in dem Mafse, als der Leitungswiderstand des schliefsenden Leiters gegen den Leitungswiderstand der Plattenpaare verschwindet; daher, wenn die anfänglichen Kräfte zweier Säulen von verschiedener Zahl der (gleich construirten) Plattenpaare merklich gleich sind,*) so ist auch die Wirkungsabnahme derselben merklich gleich.

6. Wenn zwei Ketten einander in Allem, bis auf die Gröfse der erregenden Oberfläche, gleich sind, so ist die Wirkungsabnahme schneller in der Kette mit kleinerer erregender Oberfläche. Dieser Unterschied

*) Diefs nämlich ist das Zeichen, dafs der Widerstand des schliefsendenden Leiters bei ihnen nicht mehr in Betracht kommt.

ser Werth 0,634 merklich wiedergefunden; bei der zweiten dagegen war die Kraft nach 5 Min. auf 0,125, nach 10 Min. auf 0,0752 ihres Anfangswerthes gesunken. Noch mehrere Beispiele enthält meine Schrift.*)

11. *Allgemein* hat sich mir bei einer sehr grofsen Anzahl, unter den verschiedensten Umständen angestellter, Versuche bestätigt, dafs die Wirkungsabnahme unter gleichen Umständen schneller bei Plattenpaaren aus Zinn und Kupfer, als aus Zinn und Zink ist; *fast* eben so allgemein, dafs die Wirkungsabnahme schneller bei Plattenpaaren aus Zink und Kupfer, als aus Zink und Zinn ist; nur bei Brunnenwasser zeigten sich unter einigen besonderen Umständen, welche jedoch die Vergleichbarkeit der Versuche aufzuheben schienen, (vgl. meine Schrift S. 248) Ausnahmen vom letztern Falle. Endlich wird man es auch in den *meisten* Fällen zutreffend finden, dafs die Wirkungabnahme schneller bei Zinn-Kupfer als bei Zink-Kupfer ist.

12. Um die vorigen Umstände in einem Hauptergebnisse zusammenzufassen, so wird man, um eine möglichst langsame Wirkungsabnahme zu erhalten, eine einfache Kette von grofser erregender Oberfläche, einen langen Schliefsungsdraht, grofsen Abstand der Metallplatten in der Flüssigkeit, lieber Zink-Zinn als Zink-Kupfer, lieber Zink-Kupfer als Zinn-Kupfer, und als Leitungsflüssigkeit (in der Regel) recht stark saures Wasser, oder noch besser Kupfervitriollösung anzuwenden, oder auch nur einen dieser Umstände in recht hohem Grade vorwalten zu lassen, oder mehrere derselben zu combiniren haben.

---

*) Vgl. auch in Tabelle I. den Versuch mit $\frac{1}{561}$ Kupfervitriollösung und $\frac{1}{285,3}$ Zinkvitriollösung.

II. *Vom Wogen der Kraft der Kette, das durch Oeffnung und Wiederschliefsung derselben, durch Einbringen und Wegnahme von Leitern in dieselbe oder aus derselben, u. s. w. hervorgebracht wird.*

1. Wenn man eine Kette, die schon kürzere oder längere Zeit geschlossen ist, und dadurch eine gewisse Wirkungsabnahme erlitten hat, eine Zeit lang wieder öffnet, so zeigt sich bei der nachherigen Wiederschliefsung ein Theil ihrer ersten Kraft wieder hergestellt.

2. Die Kette erlangt einen um so höhern Grad von Kraft wieder, je länger die Oeffnung dauert, und kann nach hinreichend langer Oeffnung selbst wieder die anfängliche Kraft erreichen. Bei augenblicklicher Oeffnung ist die Kraftwiederherstellung unmerklich.

3. Die Wiederherstellung der Kraft wird sehr beschleunigt und vergröfsert, wenn man während der Oeffnung der Kette die *negative* Platte an die Luft bringt. Bei der positiven Platte scheint dieser Umstand keinen oder nur einen geringen Einflufs zu äufsern.

4. Die von Neuem eintretende Wirkungsabnahme bei der Wiederschliefsung befolgt einen viel raschern Gang als bei der ersten Schliefsung, so dafs die Kraft der Kette, selbst wenn sie durch die Oeffnung fast oder ganz ihre erste anfängliche Kraft wieder erreicht hat, doch viel schneller zu dem, der Oeffnung vorausgegangenen, Grade der Schwäche sinkt, als bei der ersten Schliefsung.

5. Wenn eine Schliefsung durch mehrere Oeffnungen unterbrochen wird, scheint sie dadurch überhaupt zu einem raschen Gange der Wirkungsabnahme disponirt zu werden, mindestens habe ich bei mehreren Versuchen in Brunnenwasser gefunden, wo eine stets geschlossen gebliebene Kette mit einer ganz ähn-

lichen, bei der die Schliefsung aber durch mehrere Oeffnungen unterbrochen wird, verglichen wurde, daſs letztere ungeachtet dieser für die Schliefsung verloren gegangene Zeit, nach gleicher Zeit von der ersten Schliefsung an eine geringere Kraft äuſserte, als erstere.

6. Verlängerung des schliefsenden Leiters disponirt die Kette zu einer Wirkungszunahme, Verkürzung zu einer Wirkungsabnahme; d. h. im ersten Falle fängt die, durch die Verlängerung des schliefsenden Leiters sofort (wie natürlich) verminderte, Kraft wieder zu steigen, im zweiten die, durch Verkürzung des Leiters sofort erhöhte, Kraft zu fallen an, auch wenn die Kette sich bei Vornahme dieser Veränderung auf einem merklich constanten Zustande befand. (Diese Beobachtung hat zuerst *Ohm* gemacht, und ich habe sie durch zahlreiche Versuche bestätigt gefunden.)

7. Wenn man eine erregende Oberfläche, die sich auf einem constanten Wirkungszustande befindet, verkleinert,*) so erhält sie dadurch die Neigung, von dem, durch diese Verminderung sofort hervorgebrachten, niedern Kraftszustande noch weiter herabzusinken, wiewohl dieses nicht constant geschieht.

8. Wenn man bei constantem Zustand einer erregenden Oberfläche blos einen Theil der *negativen* Fläche eine Zeit lang aus der Kette läſst, (welches leicht geschehen kann, wenn die Kette aus mehreren einzelnen zu einer erregenden Oberfläche in einem weiten Troge vereinigten Plattenpaaren besteht): so zeigt sich beim nachherigen Wiederhineinnehmen desselben in die Kette die Kraft ebenfalls stärker, als beim

*) In meiner Schrift sind die Methoden angegeben, dieſs ohne Verrückung der Platten in der Flüssigkeit zu bewirken.

Weglassen; wenn man dagegen mit einem Theile der *positiven* Fläche so verfährt, so ist eine Wirkungszunahme in dieser Weise wenig oder gar nicht zu bemerken.

9. Mechanische Aenderungen und Verrückungen, an der *positiven* Platte im Fortgange der Schliefsung vorgenommen, sind höchst wenig geeignet, eine Wirkungswiederherstellung der Kette zu veranlassen; dieselben aber, an der *negativen* Platte vorgenommen, disponiren sie höchst leicht dazu.

In der That darf man nicht wagen, die Kupferplatte nur ein wenig in der Flüssigkeit zu verrücken, ohne sogleich eine Schwankung der Kraft hervorzurufen, dagegen ich sehr oft eine Zinkplatte fast ganz aus der Flüssigkeit herausgezogen, ein Stück durch die Flüssigkeit fortgeführt und nach Wiedereinsetzen an ihren vorigen Ort (in Bodenfugen eines weiten und langen Troges) wieder ganz die vorige Kraft beobachtet habe, *nur mufs dabei alles Anwogen der Flüssigkeit an die Kupferplatte vermieden worden seyn*, wefshalb dieser Versuch in keiner zu grofsen Nähe an der Kupferplatte vorgenommen werden darf.

Ein anderer auffallender Versuch in diesem Bezug ist folgender: Eine Kupferplatte hatte in 12,2 Dec. Zoll Abstand von der Zinkplatte längere Zeit in einem weiten und langen Troge mit salpetersaurem Wasser geschlossen gestanden, so dafs ein merklich constanter Kraftzustand, bei dem die (senkrecht gegen die Windungen stehende) Nadel des Multiplicators 68 Zeittheile (t) zu 16 Oscillationen*) brauchte, eingetreten

*) Eine Kraft = 3,87 entsprechend; da die Nadel unter dem blosen Einflufse der Erde 140 Zeittheile zu 16 Oscillationen brauchte.

war. Die Zinkplatte zeigte sich ganz geschwärzt, während die Kupferplatte schwach bläulich angelaufen war. Als jetzt jene mit einem Federbarte leicht gestrichen wurde, blieb die Kraft 68 *t*; als die Kupferplatte eben so gestrichen ward, stieg die Kraft sofort auf 56 *t*,*) sank aber wieder binnen einigen Minuten auf 66 *t*, wo sie wieder längere Zeit merklich constant blieb. Bei dieser Kraft ward die Flüssigkeit in der Mitte sanft mit einem Federbart umgerührt, mit Vermeidung von Anwogen gegen die Kupferplatte; die Kraft blieb 66 *t*; es wurde jetzt die Zinkplatte so stark mit dem Federbart abgewischt, dafs der schwarze Ueberzug in Striemen entfernt ward; die Kraft blieb dessenungeachtet *genau* 66 *t*; als jetzt eben so die Kupferplatte wieder abgewischt ward, stieg die Kraft abermals auf 56 *t*, sank aber wieder in Kurzem.

III. *Ueber die Ursache der Wirkungsabnahme im Allgemeinen.*

Das Einzige, was sich bis jetzt mit Gewifsheit über die Ursache der Wirkungsabnahme aussagen läfst, ist, dafs sie abhängt von Veränderungen der metallischen Oberflächen, die die Flüssigkeit unter dem Einflusse der Schliefsung daran hervorbringt, welche die negative Platte im stärkern Grade betreffen, als die positive, und die zugleich ein Sinken der elektromotorischen Kraft und ein Steigen des Uebergangswiderstandes (was im folgenden Abschnitte näher erörtert werden wird), welches letztere Wesen übrigens selbst noch unbekannt ist, bewirken. Welcher Art aber diese Veränderungen seyen, warum sie die negative Platte vorzugsweise betreffen, wie sie durch den Ein-

*) Einer Kraft = 6,17 entsprechend.

flufs der Schliefsung hervorgerufen werden, nach welchem Gesetze sie fortschreiten, Alles diefs sind eben so viele Räthsel, deren Lösung wir erst von der Zukunft erwarten müssen.

Bei Betrachtung der Umstände, von welchen die Wirkungsabnahme abhängt, haben wir die wesentlichen Ursachen von den unwesentlichen zu unterscheiden. Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dafs Veränderungen in der Beschaffenheit des flüssigen Leiters, bedingt durch seine chemische Einwirkung auf die Erregerplatten, Verzehren von darin enthaltenem Sauerstoff, Austrocknen der Tuchscheiben, im Falle man etwa solche (was jedoch bei messenden Versuchen im Allgemeinen nicht zulässig) zur Construction der Kette anwendet, möglicherweise selbst eine eigenthümliche Vertheilung der Bestandtheile unter dem Einflusse der Kette, etwas zur Wirkungsabnahme beitragen können; allein alles diefs sind aufserwesentliche Umstände, welche mit dem Hauptgrunde der Wirkungsabnahme nichts zu schaffen haben. Ich werde hier mehrere Thatsachen zusammenstellen, welche bei der Erörterung hierüber besondere Berücksichtigung verdienen.

1. Wenn auch eine Kette in einem Troge mit Flüssigkeit schon eine sehr bedeutende Wirkungsabnahme erlitten hat, so wird man doch bei frischer Schliefsung eines neuen Plattenpaares unter denselben Umständen in der nicht erneuerten Flüssigkeit in der Regel wieder merklich dieselbe anfängliche Kraft und denselben Gang der Wirkungsabnahme beobachten, als das erste Mal, zum Beweise, dafs es nicht eine bleibende Veränderung der Flüssigkeit ist, welche

die erste Wirkungsabnahme hervorgerufen hat. Auch würden die Umstände des Wogens der Kraft bei abwechselnder Oeffnung und Schliefsung der Kette in derselben Flüssigkeit nicht ihre Erklärung durch eine Veränderung derselben finden.

2. Directe Messungen des Leitungswiderstandes der Flüssigkeit im Laufe der Wirkungsabnahme selbst (vgl. Tab. III.) lehren, dafs oft selbst während mehrerer Stunden ihr Leitungswiderstand merklich unverändert geblieben ist, während inzwischen eine sehr bedeutende Wirkungsabnahme Statt gehabt hat, so dafs man also auch nicht annehmen kann, durch die Schliefsung selbst werde der Leitungswiderstand der Flüssigkeit vergröfsert.

3. Man kann in einem Troge, worin die Platten in einem weiten Abstande von einander stehen, die Flüssigkeit in der Mitte zwischen beiden, oder nahe an der positiven Platte, bei constantem Wirkungszustande der Kette, umrühren, ohne dafs eine Schwankung oder Wiederherstellung der Kraft die Folge ist, wofern nur dabei ein Anwogen an die Kupferplatte vermieden wird, zum Beweise, dafs eine eigenthümliche Vertheilung der Flüssigkeitstheilchen unter dem Einflusse der Kette das Sinken der Kraft nicht wesentlich bedingt.

4. Die Thatsache, dafs alle Umstände der Wirkungsabnahme und Wiederherstellung durch Aenderungen an der positiven Platte weniger als durch Aenderungen an der negativen Platte modificirt werden, zeigt, dafs eine Modification der Platten selbst, welche die positive und negative in ungleichem Verhältnisse trifft, *Schuld* an der Wirkungsabnahme ist.

5. Der Umstand, dafs, nach der Beobachtung *Ohm's* und Anderer, thermoëlektrische Ketten die Erscheinung der Wirkungsabnahme nicht darbieten, zeigt, dafs jene Modification der Platten durch Einwirkung der Flüssigkeit auf dieselben hervorgerufen wird.

6. Diese Modification beruht jedoch nicht in chemischen Veränderungen, welche die Flüssigkeit *unabhängig von der Schliefsung* an den Platten hervorzubringen vermochte; denn:

a) Es macht in den meisten Flüssigkeiten keinen Unterschied, ob man ein Plattenpaar vor der Schliefsung etwas kürzere oder längere Zeit darin hat stehen lassen; anfängliche Kraft und Wirkungsabnahme bleiben sich gleich.

b) Wenn man in chemischen Aenderungen, die unabhängig vor der Schliefsung Statt finden, den Grund der Wirkungsabnahme suchen wollte, so müfste sie mehr durch das positive, als das negative Glied der Kette bedingt werden, da ersteres stets stärker von der Flüssigkeit angegriffen wird.

c) Auch könnten in diesem Falle die verschiedenen Umstände der Schliefsung, z. B. kürzerer oder längerer Schliefsungsdraht, gröfsere oder kleinere Oberfläche u. s. w. keinen Unterschied in den Gang der Wirkungsabnahme bringen.

d) Wenn man zwei ganz gleiche Plattenpaare zu Einer Kette zwar schliefst, aber so, dafs ihre Ströme entgegengesetzt gerichtet sind, mithin sich compensiren, findet keine Wirkungsabnahme Statt, sondern jedes Plattenpaar macht, wenn es nachher für sich geschlossen wird, denselben Verlauf der Wirkung als ohnedem.

7. Die unter 6. namhaft gemachten Umstände beweisen jedoch keineswegs, daſs die Wirkungsabnahme *nicht* von einer *chemischen* Aenderung der Erregerplatten abhinge, sondern nur, daſs keine vom Strome *unabhängige* Veränderung der Art daran Schuld sey, dagegen es sehr wohl möglich wäre, daſs der Strom durch eigenthümliche chemische Veränderungen, *die er selbst einleitet*, die Wirkungsabnahme bedinge. Ich führe in diesem Bezug in meiner Schrift einen Versuch an, der, ohne dieses gerade zu beweisen, doch für das Coïncidiren beider Umstände einen sehr guten Beleg geben kann.

IV. *Von der Aenderung der einzelnen Elemente der Kette bei der Wirkungsabnahme.*

Ich habe in meiner Schrift durch Versuche nachgewiesen, daſs der von *Ohm* theoretisch aufgestellte Satz, die Kraft der Kette sey direct proportional der elektromotorischen Kraft, umgekehrt proportional dem gesammten, in ihr vorhandenen, Leitungswiderstande, sich in der Erfahrung vollkommen bestätigt. Der letzte Widerstand aber läſst sich wieder in drei Elemente zerlegen:

1. den Leitungswiderstand der festen Theile,
2. den Leitungswiderstand der flüssigen Theile,
3. einen eigenthümlichen Widerstand, der in der Angränzung der festen an die flüssigen Leiter seinen Sitz hat, den ich *Leitungswiderstand des Ueberganges* nenne, und für dessen genaue Nachweisung und nähere Bestimmung sich ausgedehnte Versuche in meiner Schrift finden. Hier wird er als Thatsache angenommen. Nennen wir sonach die elektromotorische *Kraft A*, den, der Länge direct und dem Quer-

schnitt umgekehrt proportionalen, Widerstand der festen Leiter l, den, nach meinen Versuchen in derselben Weise von den Dimensionen abhängigen, Widerstand des flüssigen Leiters d, endlich den, der erregenden Oberfläche umgekehrt proportionalen, Widerstand des Uebergangs in einer Kette w, so kann ihre Kraft durch die Formel ausgedrückt werden:

$$\frac{A}{l + d + w}$$

deren strenge Richtigkeit durch eine grofse Anzahl von Versuchen in meiner Schrift als erwiesen angesehen werden kann.

Es schien nun höchst wichtig auszumitteln, ob alle Elemente, welche in diese Formel eingehen, einer Veränderung im Laufe der Wirkungsabnahme unterliegen, oder nur gewisse. Diese Untersuchung ist mit ganz besonderen Schwierigkeiten verbunden, da sie eine Messung der einzelnen Elemente im Laufe der Wirkungsabnahme selbst, so dafs doch der Gang derselben möglichst wenig dadurch gestört werde, nöthig macht. Es würde hier zu weit führen, anzugeben, wie diese Messungen im Allgemeinen vorzunehmen sind, und wie die besonderen, sich bei diesem Gegenstande darbietenden, Schwierigkeiten so weit beseitigt wurden, dafs man die nachfolgend aufgestellten Sätze als zuverlässige Resultate betrachten darf; ich verweise hierüber auf meine Schrift. In Tab. III. findet man die vornehmsten der Resultate zusammengestellt, aus denen die nachfolgenden Sätze abgeleitet sind. Diese Tabelle enthält die Werthe von A, w und d, (l ist $= 1$ gesetzt) wie sie sich für successive Zeitperioden vom

Anfange der Schliefsung an direct der Beobachtung ergeben haben, wobei bemerkt werden mufs, dafs nahe gleiche Werthe von A oder d, in Betracht der möglichen Beobachtungsirrthümer, mit Fug als wirklich aequivalent angesehen werden können.*)

1. Die einzigen, im Laufe der Wirkungsabnahme wesentlich veränderlichen, Elemente der Kette sind die elektromotorische Kraft und der Uebergangswiderstand. Der Widerstand der Flüssigkeit ändert sich selbst in längerer Zeit im Allgemeinen auf keine in Betracht kommende Weise.

Bei den Versuchen in der Tabelle III. wird man selbst gar keine merkliche Aenderung des Flüssigkeitswiderstandes (die nicht innerhalb der Beobachtungsirrthümer fiele) wahrnehmen können; wozu beitragen mochte, dafs die mit saurem Wasser angestellten Versuche 1 und 2 in weiten Trögen vorgenommen wurden. Indefs habe ich allerdings bei einem andern Versuche, wo eine Kette mehrere Tage lang in saurem Wasser geschlossen blieb, einen langsamen, aber merklichen Zuwachs dieses Widerstandes mit der Zeit wahrgenommen, was auch wohl nicht anders seyn kann, da durch Angreifen der Platten Säure aus der Flüssigkeit verschwinden mufs.

2. Die elektromotorische Kraft *sinkt*, der Uebergangswiderstand *steigt* mit fortschreitender Wirkungsabnahme der Kette.

*) Die Versuche in Tab. I. wurden sämmtlich mit der einfachen Kette angestellt. Die erregende Oberfläche jeder Platte betrug bei verschiedenen Versuchen ungefähr 7, bei anderen ungefähr 9 Dec. Qu. - Zoll. Das Nähere s. in meiner Schrift.

Auf dem Zusammenwirken dieser beiden Umstände beruht sonach die Wirkungsabnahme der Ketten. Indeſs muſs bemerkt werden, daſs der letzte Umstand viel wesentlicher als der erste ist, denn ich habe einzelne ganz unzweideutige Beispiele beobachtet, wo die zu Anfange der Schlieſsung stattfindende elektromotorische Kraft auch noch eine gewisse Zeit nach der Schlieſsung (während welcher Zeit indeſs eine sehr merkliche Wirkungsabnahme stattgefunden hatte) wiedergefunden wurde, und *blos der Uebergangswiderstand* sich gestiegen zeigte, was besonders leicht bei langem Schlieſsungsdrahte der Fall ist. In meiner Schrift sind mehrere Beispiele in diesem Bezug angeführt; auch kann man Versuch 9 in Tabelle III hierher rechnen, wo noch 1 Stunde nach der Schlieſsung die anfängliche elektromotorische Kraft wiedergefunden ward, ungeachtet während dieser Zeit die Gesammtkraft der Kette auf weniger als $\frac{1}{8}$ ihres ursprünglichen Werthes herabgekommen war. Inzwischen wurde bei diesem Versuche der Uebergangswiderstand nicht direct bestimmt.

3. *Die elektromotorische Kraft sinkt nicht continuirlich, sondern sprungweise.* Der erste Sprung tritt gewöhnlich schon innerhalb der ersten 15 Minuten ein, und dann kann die Kette oft sehr lange Zeit denselben Grad der elektromotorischen Kraft beibehalten; öfters aber springt sie im fernern Verlaufe des Geschlossenseyns noch auf tiefere Werthe über.

So war bei Versuch 1 in Tab. III die anfängliche elektromotorische Kraft 175 nach 45 Minuten auf 109 gesunken, und derselbe Werth wird auch noch in der Periode 3 Stunden 40 Minuten gefunden. Eben so

zeigte sich bei Versuch 2 der anfängliche Werth 183 nach 24 Minuten = 108, und nach $3\frac{1}{2}$ Stunden = 105, welche Werthe, in Betracht der möglichen Beobachtungsirrthümer, für äquivalent gelten können. Auch die übrigen, in der Tabelle enthaltenen, Versuche bieten hinreichende Beispiele dar für das Gleichbleiben der elektromotorischen Kraft auf längere Zeit, während welcher indefs die Wirkungsabnahme immer fortschreitet, und zwar sowohl in Brunnenwasser, als in saurem Wasser. Indefs in noch auffallenderem Grade beweisen diefs mehrere, nicht in der Tabelle enthaltene, Versuche, die man in meiner Schrift angeführt findet. So wurde bei einem Versuch in Brunnenwasser von 15 Minuten bis 20 Stunden nach der Schliefsung, bei verschiedentlich angestellten Zwischenbeobachtungen, merklich derselbe Werth der elektromotorischen Kraft gefunden, und analoge Resultate noch bei mehreren andern erhalten.

Allein nicht immer bleibt die elektromotorische Kraft auf der ersten Stufe stehen, auf die sie gefallen ist, öfters springt sie noch tiefer. So ist bei Versuch 3 der Anfangswerth 83,3 nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 41,5 bis 43,1 gesunken; nach $22\frac{1}{2}$ Stunden zeigt er sich blos noch 27,4. Bei Versuch 6 zeigt sich der Anfangswerth von $A = 88{,}5$ nach 15 Minuten auf 45,7 gefallen, welcher Werth noch nach 1 Stunde 30 Minuten merklich wiedergefunden wird; nach 6 Stunden aber zeigt sich dieser Werth = 36,4, nach 20 Minuten = 28,7. Noch mehrere Belege hierzu enthält meine Schrift.

Wann der erste Abfall von der ursprünglichen elektromotorischen Kraft Statt findet, kann im Allgemeinen nicht angegeben werden, und ich habe schon

erwähnt, dafs, namentlich bei langem Schliefsungsdrahte, (wiewohl auch zuweilen bei kürzerem) der Anfangswerth von *A* sich ziemlich lange nach der Schliefsung noch wiederfinden kann.

4. Der Uebergangswiderstand nimmt in Ketten, die sich selbst überlassen werden, *nicht sprungweise*, sondern *continuirlich*, im Fortschritte der Wirkungsabnahme zu. Mehr, als aus den in der Tabelle enthaltenen Resultaten erhellt dieser Umstand aus vielen anderen, in meiner Schrift angeführten, so dafs der Fortschritt der Wirkungsabnahme während der oft lange Zeit constant bleibenden elektromotorischen Kraft dann blos dem fortgehenden Zuwachs des Uebergangswiderstandes beizumessen ist. — Bemerkt jedoch mufs werden, dafs in dem Falle, wo eine gewaltsame Aenderung in der Kette vorgenommen wird, indem entweder die erregende Oberfläche oder die Leitungslänge über einen gewissen Grad abgeändert wird, auch der Uebergangswiderstand eine *sprungweise* Veränderung erleiden und wohl gar wieder abnehmen kann, wozu meine Schrift mehrere Belege enthält.

5) *Die anfängliche Kraft steht im Verhältnifs eines Multiplum oder Submultiplum zu den Stufenwerthen, auf welche sie im Verlaufe des Geschlossenseyns, bei Anwendung von Brunnenwasser als schliefsender Flüssigkeit, überspringt.* Und zwar ist der Anfangswerth in der Regel das Doppelte oder Anderthalbfache von dem, auf welchen die elektromotorische Kraft zunächst fällt.

Dieser Umstand wird übereinstimmend durch die Versuche 3 bis 8 in Tab. III. dargethan. So zeigt sich bei Versuch 3, 5 u. 6 die Kraft nach ungefähr 2 Stun-

den (und schon früher) auf die Hälfte, bei Versuch 7 auf $\frac{2}{3}$, bei Versuch 8 auf $\frac{1}{4}$ ihres Anfangswerthes gesunken.*) Die sämmtlichen Stufenwerthe bei Versuch 3 würden, um im Verhältnifs 6 : 3 : 2 oder 1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{3}$ zu stehen, folgende Werthe haben müssen: 83,6 : 41,8 : 27,8, welches von den beobachteten mittleren Werthen 83,3 : 42,3 : 27,4 nicht merklich abweicht. Bei Versuch 6 haben die Stufenwerthe von A nur das Verhältnifs 10 : 5 : 4 : 3.

Noch einige andere Belege für diesen Umstand in Brunnenwasser enthält meine Schrift.

Für *saures* Wasser geben meine Versuche diesen Umstand wenigstens nicht durchgängig zu erkennen. Denn wiewohl einige in meiner Schrift angeführte Versuche sich ebenfalls der Annahme sehr wohl fügen würden, dafs der Anfangswerth von A ein Multiplum oder Submultiplum der späteren Stufenwerthe ist, so ist doch ein solches Verhältnifs weder in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle III, noch in mehreren anderen Versuchen meiner Schrift zu bemerken. Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dafs eine, durch die Säure an den Platten hervorgebrachte, Modification hier dem reinen Erscheinen des Gesetzes Eintrag thut.

Erklärung der Bezeichnung in nachstehenden Tabellen.

In Tabelle I, Columne 2, bedeutet 1 O die einfache,**) 4 O die 4fache erregende Oberfläche; 4 Pl aber

*) Zinn-Kupfer, auf welches sich Versuch 8 bezieht, hat überhaupt, wie auch aus anderen, in meiner Schrift angeführten, Versuchen erhellt, eine gröfsere Disposition, als Zink-Kupfer und Zink-Zinn, auf tiefere Stufenwerthe der elektromotorischen Kraft zu sinken.

**) Bei der einfachen erregenden Oberfläche betrug sowohl die Kupfer- als die Zinkfläche 9,96 Dec. Qu.-Zoll.

bedeutet 4 zu einer Säule combinirte Plattenpaare, deren jedes eine mit 1 *O* übereinstimmende erregende Oberfläche hat, so daſs also in 4 *O* und 4 *Pl* eine gleiche metallische Oberfläche, nur anders combinirt, vorhanden ist. — 1 *l* bedeutet Schlieſsung durch die 1fache, 51 *l* Schlieſsung durch die 51fache Multiplicatorlänge. In Columne 3 ist die anfängliche Kraft des Stromes, auf die Einheit reducirt, enthalten, und in der Einschaltung die absolute Kraft der Kette (auf den Magnetismus der Multiplicatornull als Einheit bezogen). In den Columnen 5 Min., 10 Min. u. s. w. sind dann die Bruchtheile der anfänglichen Kraft enthalten, welche vom Anfange der Schlieſsung an beobachtet wurden. Sämmtliche in Tab. I enthaltenen Versuche sind unter möglichst vergleichbaren Umständen angestellt, so daſs sie sämmtlich eine Beziehung auf einander erlauben. Sie wurden in gleichbeschaffenen Zellen, bei 9,96 par. Dec. Lin. Abstand der Platten von einander, angestellt *)

In Tabelle II bedeutet 2 *K* 1 *Z*, daſs einer Zinkplatte von beiden Seiten eine ihr gleiche Kupferplatte, (mithin die doppelte Kupferfläche gegen die einfache Zinkfläche) gegenüber stand, und 2 *Z* 1 *K* bedeutet die umgekehrte Combination.**) Bei 2 *K* 0,182 *Z* betrug die mittlere Zinkfläche blos 0,182 von jeder der äuſse-

---

*) In meiner Schrift S. 214 wird man für die Versuche mit Kupfer- und Zinkvitriollösung die eingeschalteten Zahlen, welche zur Bezeichnung der absoluten Anfangskräfte dienen', im Verhältniſs von 6 zu 5 gröſser finden. Dieſs rührt daher, daſs sie dort auf eine entsprechend andere Krafteinheit bezogen sind, dagegen sie hier, um alle Versuche vergleichbar zu machen, wie sie es denn ihrer Anordnung nach wirklich waren, auf dieselbe Einheit mit den übrigen bezogen wurden.

**) Die einfache Fläche betrug auch hier 9,36 Qu.-Zoll.

ren Kupferflächen u. s. w. Der Abstand der äufseren Platten von der mittlern war überall 6,64 par. Dec. Lin. Die Versuche der Tabelle II sind nicht nur unter sich, sondern auch (bis auf den Abstand der Metallplatten) mit denen der Tabelle I vergleichbar.

In Tabelle III bedeutet erwähntermafsen *A* die elektromotorische Kraft, *d* den Widerstand der Flüssigkeit, *w* den Widerstand des Ueberganges, wobei der Widerstand des Schliefsungsdrahts als 1 zu Grunde gelegt ist. Wo ein Fragezeichen steht, wurde keine Beobachtung angestellt.

Tabelle I.

Zink - Kupfer.

Leitungs-flüssigkeit	Umstände des Leitungs-widerstandes	Periode des Versuches				
		0 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.
Brunnenwas-	1 *O* 1 *l*	1(9,19)	0,297	0,253	0,226	0,183
ser von 11° $\frac{1}{4}$	1 *O* 51 *l*	1(2,12)	0,736	0,637	0,590	0,505
bis 12° $\frac{1}{4}$ R.	1 *O* 168,5 *l*	1(0,755)	0,945	„	0,906	0,826
Brunnenwas-	1 *O* 1 *l*	1(12,0)	0,358	0,283	0,242	0,195
ser mit $\frac{1}{612}$ Vol.	1 *O* 51 *l*	1(2,85)	0,722	0,672	0,600	„
Schwefelsäure	4 *O* 1 *l*	1(40,3)	0,352	0,302	0,273	0,243
von 1,096 sp. G.	4 *Pl* 1 *l*	1(12,6)	0,307	0,265	0,236	0,200
v. 13° bis 13° $\frac{3}{4}$ R.	4 *Pl* 51 *l*	1(6,85)	0,467	0,394	0,362	0,324
Brunnenwas-	1 *O* 1 *l*	1(35,7)	0,508	0,462	0,439	0,392
ser mit $\frac{1}{126}$ Vol.	1 *O* 51 *l*	1(3,35)	0,722	0,654	0,630	0,609
Schwefelsäure	4 *O* 1 *l*	1(90,6)	0,481	0,459	0,439	0,376
von 1,096 sp. G.	4 *O* 51 *l*	1(3,55)	0,941	0,941	0,941	0,941
v. 10° bis 12° $\frac{3}{4}$ R.	4 *Pl* 1 *l*	1(41,6)	0,481	„	0,458	0,428
	4 *Pl* 51 *l*	1(10,9)	0,522	0,505	0,503	0,464
Brunnenwas-	1 *O* 1 *l*	1(67,7)	0,617	0,517	0,504	„
ser mit $\frac{1}{170}$	1 *O* 51 *l*	1(3,48)	0,962	0,748	0,710	„
rauchender	4 *O* 51 *l*	1(3,60)	0,966	0,950	0,930	„
Schwefelsäure						
v. 12° $\frac{3}{4}$ bis 13° R.						

Tabelle I.

Zink - Kupfer. (Fortsetzung.)

Leitungs-flüssigkeit	Umstände des Leitungs-widerstandes	Periode des Versuches				
		0 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.
Brunnenwasser, enth. nachsteh. Verhältnisse bei 13° R. gesättigter Kupfervitriollösung 1O 1l 13°R.	$\frac{1}{561}$	1(10,5)	0,340	0,301	0,280	„
	$\frac{1}{280,1}$	1(13,3)	0,430	0,382	0,382	„
	$\frac{1}{151}$	1(16,8)	0,517	0,489	0,466	„
	$\frac{1}{33,5}$	1(34,3)	1	1	1	0,900
	$\frac{1}{16,75}$	1(52,3)	1	1	1	1
Brunnenwasser, enth. nachsteh. Verhältnisse bei 12° R. gesättigter Zinkvitriollösung 1O 1l 11°½ bis 12° R.	$\frac{1}{561}$	1(8,09)	0,231	0,179	0,161	„
	$\frac{1}{280,5}$	1(10,3)	0,207	0,177	0,163	„
	$\frac{1}{184}$	1(14,1)	0,152	0,130	0,121	„
	$\frac{1}{50,25}$	1(21,7)	0,132	0,116	0,115	„
	$\frac{1}{16,75}$	1(30,8)	0,173	0,158	0,158	„
	$\frac{1}{2}$	1(42,3)	0,264	0,161	0,161	0,126

Tabelle II.

Zink - Kupfer.

Leitungs-flüssigkeit	Umstände des Leitungs-widerstandes	Periode des Versuches					
		0 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
Brunnenwasser mit $\frac{1}{136}$ Vol. Schwefelsäure von 1,096 sp. G. v. 12° ¼ bis 13° ¼ R.	2*K* 1*Z* 1*l*	1(68,4)	0,471	0,405	„	„	0,392
	2*Z* 1*K* 1*l*	1(68,4)	0,452	0,397	„	„	0,379
	2*K* 1*Z* 51*l*	1(3,59)	0,925	0,813	0,752	„	0,679
	2*Z* 1*K* 51*l*	1(3,59)	0,674	0,568	0,533	„	0,533
Brunnenwasser mit $\frac{1}{612}$ Vol. Schwefelsäure von 1,096 sp. G. v. 13° ½ bis 14° ⅕ R.	2*K* 1*Z* 1*l*	1(30,9)	0,343	0,248	0,237	„	0,200
	2*Z* 1*K* 1*l*	1(30,9)	0,226	0,177	„	„	0,147
	2*K* 1*Z* 51*l*	1(3,06)	0,947	0,915	0,866	0,824	„
	2*Z* 1*K* 51*l*	1(3,06)	0,900	0,882	„	0,725	„
	2*K* 0,182*Z* 1*l*	1(13,1)	0,573	0,439	„	„	0,296
	2*Z* 0,182*K* 1*l*	1(13,1)	0,151	0,122	„	0,0953	0,0353
	2*K* 0,182*Z* 51*l*	1(2,80)	0,907	0,853	„	„	„
	2*Z* 0,182*K* 51*l*	1(2,80)	0,489	0,400	„	„	„

Tabelle III.*)

Periode des Versuches	A	w	d	Nummer und Umstände des Versuches.
Anfang	174	15,1	1,77	Versuch 1. *Zink-Kupfer.*
45 Min.	109	?	?	Wasser mit $\frac{1}{612}$ Vol. Salpe-
3 St. 40 Min.	109	30,06	1,75	tersäure von 1,144 spec. G.
Anfang	183	1,39	1,52	Versuch 2. *Zink-Kupfer.*
27 Min.	108	?	?	Wasser mit $\frac{1}{306}$ Vol. Schwe-
3½ St.	105	10,3	1,51	felsäure von 1,094 spec. G.
Anfang	83,3	11,3	3,09	Versuch 3. *Zink-Kupfer.*
1 St. 30 Min.	41,5	?	?	Brunnenwasser.
2 St.	43,1	61,9	3,06	
22½ St.	27,4	77,0	2,97	
Anfang	?	?	?	Versuch 4. *Zink-Zinn.*
1 St.	29,7	?	?	Brunnenwasser.
2 St.	30,2	62,0	2,84	
Anfang	50	15,2	4,42	Versuch 5. *Zinn-Kupfer.*
2 St.	25,9	96,3	4,24	Brunnenwasser.
Anfang	83,5	6,72	3,16	Versuch 6. *Zink-Kupfer.*
15 Min.	45,7	?	?	Brunnenwasser.
1 St. 30 Min.	44,4	47,1	3,11	
6 St.	36,4	65,6	3,15	
20 St.	28,7	71,4	3,37	
Anfang	27,7	6,03	2,86	Versuch 7. *Zink-Zinn.*
15 Min.	28,3	?	?	Brunnenwasser.
1 St.	18,8	?	?	
1 St. 30 Min.	18,8	?	?	
Anfang	59,6	?	?	Versuch 8. *Zinn-Kupfer.*
1 St. 30 Min.	15,6	60,5	2,79	Brunnenwasser.
Anfang	36,7	4,00	0,176	Versuch 9. *Zink-Kupfer.*
15 Min.	36,1	?	?	Wasser mit $\frac{1}{30}$ Vol. Koch-
1 St.	36,2	?	?	salzlösung.

*) Die Zahlen bei jedem Versuche sind allgemein nur unter sich, aber nur zum Theile mit denen der anderen Versuche vergleichbar, was hier, als für den vorliegenden Gegenstand ohne Belang, nicht unterschieden worden ist.

Zur Mineralogie.

1. *Einige fettige und der Krystallisation fähige Mineralien,*

beschrieben von

August Breithaupt.

Unter Asbest und Amiant hat man nicht ein besonderes Mineral, sondern einen *Aggregat-Zustand* zu verstehen, der sehr verschiedenen Specien gleichmäfsig angehören kann. Es giebt in den hiesigen Sammlungen Mesotyp, Pyroxen, Amphibol, Olivenit, Osmelith, welche sich als *Amiant* abändern, und von manchen anderen Mineralien läfst sich noch dasselbe erwarten, von solchen nämlich, deren Steinpulver unter dem Vergröfserungsglas als aus lauter kurzen Fäden bestehend erscheint. Gehen die Abänderungen, welche Amiant genannt werden, nicht durch Dickerwerden der linearen Individuen in diejenigen Mineralien über, denen sie specifisch angehören und die, deutlicher, sich nun nach ihren Structur- und Massen-Kennzeichen mineralogisch bestimmen lassen: so ist es unmöglich darüber ins Klare zu kommen. Dasselbe gilt vom sogenannten Bergkork und Bergleder. Leichter, aber immer noch schwierig genug, sind die Abänderungen, welche als Asbest, als gemeiner dickfaseriger, erscheinen, zu bestimmen; denn auch bei ihnen fehlt es dem Naturforscher an der letzten Evidenz für ihre specifische Selbstständigkeit. — In-

zwischen hatte schon *Lindacker* den Fibrolith unter dem Namen Faserkiesel als eigene Mineralspecie betrachtet. Späterhin trennte Herr *Haidinger* den Pikrosmin von den übrigen Asbesten. Beide Bestimmungen sind allgemein anerkannt.

In die Reihe dieser Dinge gehören zwei Mineralien, die ich unter den Namen *Metaxit* und *Kymatin* aufzuführen mich genöthigt sehe. Auch sie besitzen *Fettigkeit*, welche wohl allen ähnlichen Mineralien eigen ist, und wobei man an das *Werner*'sche Talk-Geschlecht erinnert wird. Ihre Eigenthümlichkeit fällt mehr auf wenn man sie *siehet*, als wenn man ihre todte Charakteristik mit der ähnlicher Körper im Buche vergleicht. — Den *Peponit* würde man auf den ersten Blick weit eher für einen sogenannten Strahlstein (bekanntlich zum Theil Amphibol, zum Theil Pyroxen), halten, als für das, was er wirklich ist. Den *Pyknotrop* endlich reihe ich mit an, weil er in dieselbe Verwandtschaftsgruppe der fettigen und weichen bis halbharten, aber in einer Richtung nicht vollkommen spaltbaren Mineralien gehört, die ich am liebsten die Ordnung der *Ophite* nennen möchte, und die vom Herrn *Haidinger* als Ordnung der Steatite aufgeführt wird. — Uebrigens wurden von den vier neubestimmten Mineralien bereits drei in meiner Uebersicht des Mineral-Systems S. 28 u. 29 aufgeführt.

I.

Metaxit.

Es ist schon geraume Zeit, daſs Herr Bergrath Ritter *Freiesleben* in seinen „geognostischen Arbeiten" auf die erzgebirgischen Lager-Formationen der Gegend von Schwarzenberg und auf die darauf vorkom-

menden äufserst mannigfachen Mineralien aufmerksam gemacht hat. Von ihm rührt auch die erste richtige Bestimmung dieser Lagerstätten her. Nicht minder war und ist Herr Finanz-Procurator *Lindner* zu Schwarzenberg unermüdlich, Aufschlüsse über die mineralogische Beschaffenheit derselben zu liefern. Durch seine Bemühungen ist auch der *Metaxit* entdeckt worden, der den Namen nach seinem seidenähnlichen Ansehen erhalten hat, von μέταξα oder μάταξα die rohe Seide.

Er hat *Seidenglanz*, eine Abart des Perlmutterglanzes, meist gering, zeigt sehr schön und rein *grünlichweifse* Farbe, wird im Strich etwas glänzender, und ist an den Kanten durchscheinend.

Es kommen *derbe* Massen von gleichlaufend, oder noch gewöhnlicher von, unter einem spitzen Winkel auseinander laufend, sehr zartfaserigem Bruche, der zuweilen ins Dichte überzugehen scheint, vor. An einer Stelle, wo die Gestalt etwas äufsere Oberfläche zeigt, haben die Fasern ein sammetartiges Ansehen.

Die Härte ist 3 bis 4.

Wenig spröde, fast etwas milde.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Spec. Gewicht = 2,520 nach dem Einsaugen des Wassers, was jedoch in sehr geringem Grade stattfand.

Fühlt sich äufserst sanft und etwas fettig an, nimmt auch dadurch etwas an Glanz zu.

Der *Metaxit* hat ein sehr freundliches und frisches Ansehen. Auf oder zum Theil schon in ihm liegen primäre Rhomboëder des dimerischen Karbon-Spath's auf weifsem körnigen Urkalksteine, der dem polymorphen Karbon-Spath angehören dürfte. Die Grube, auf welcher er eingebrochen, heifst Zweigler und liegt nahe bei der Stadt Schwarzenberg. Es scheint, dafs er, jedoch minder ausgezeichnet, auf dem Lager von Unverhofft Glück an der Achte auch vorkomme.

Vor dem Löthrohre für sich schmilzt er unter lebhafter Phosphorescenz und mit einiger Flammenröthung leicht zu einem röthlichgrauen und röthlichweifsen, etwas trüben Glase.

II.

K y m a t i n.

Die sehr eigenthümliche wellenförmige Structur des Minerals hat Veranlassung zu diesem Namen gegeben, von κυμα die Welle.

Sein Perlmutterglanz ist gering.

Die Farbe erscheint lichte grünlichgrau. **Der Strich ist weifs,** ohne glänzender zu werden.

An den Kanten durchscheinend.

Er besitzt eine ganz eigene Art der innern Gestalt oder Structur: er kommt nämlich in Gangtrümmern von 1 bis 3 Zoll Stärke vor, zeigt höchst zarte Fasern, die sich in breite Strahlen vereinigen, welche nicht der Länge, sondern der Breite nach wellenförmig gekrümmt sind. Auf den wellenförmigen Klüften liegt meist etwas Amiant ziemlich locker auf, der sich zwischen den Fingern zerreiben läfst.

Die Härte schwankt zwischen $2\frac{1}{2}$ und $3\frac{3}{4}$, und scheint in zweierlei Richtungen eine doppelte zu seyn.

Er ist nur wenig spröde.

Das spec. Gewicht = 2,923 reine Bruchstücke,
2,981 dieselben, nachdem unter der Luftpumpe eingeschlossene Luftpartikelchen ausgezogen waren.

Fühlt sich etwas fettig an.

Der *Kymatin* bildet in einem serpentinähnlichen Diorit gangartige Ausfüllung, zum Theil allein, zum Theile mit einem Mineral, das als Asbest erscheint, aber dunkel schwärzlichgrün ist, und das specifische Gewicht 2,757, mit Hülfe der Luftpumpe 2,777 gab. So findet sich jenes neue Mineral an mehreren Orten in der Nähe von Reichenbach im Voigtlande, und zu *Kuhnsdorf* kommt es von einer Beschaffenheit vor, wo

die obenerwähnte Structur beinahe vollkommen ins Dichte, Splitterige übergeht.

Vor dem Löthrohre für sich erscheint der Kymatin leicht und mit einigem Aufwallen schmelzbar zur schwarzen oder schwarzgrauen Schlacke.

Am meisten ähnlich ist er dem Fibrolith, namentlich den Abänderungen desselben aus Böhmen und Sachsen; allein der Unterschied in der Härte und in dem Gewichte läfst keine Verwechselung zu. Mit Asbesten und Amphibolen hat er viel weniger Aehnlichkeit.

III.

Peponit.

Dem mineralogischen Eifer des Herrn Finanz-Procurator *Lindner* folgte die Auffindung auch dieses Minerals, was mit obigem Namen, von πεπων d. i. weich, mürbe, (besonders gebräuchlich von natürlichen Körpern) bezeichnet werden soll, weil es sich durch die geringen Grade der Härte und der Festigkeit am leichtesten von ähnlichen Körpern unterscheiden läfst. Es besitzt folgende äufsere Kennzeichen:

Geringer Glasglanz.

Lauch- und berggrüne Farbe. Grünlichweifser Strich.

Durchscheinend und an den Kanten durchscheinend.

Derbe und solche Massen, welche in schieferigen Lagen mit körnigem Kalksteine wechseln. Laterale und wie es scheint wenig geschoben rhomben-prismatische Spaltbarkeit, meist nur in strahliger, selten in grobfaseriger Structur erscheinend.

Härte = 3.

Wenig spröde, dem Milden genähert.

Specifisches Gewicht = 2,969.

Fühlt sich wenig fettig an.

Nach dem Anhauchen stark thonig riechend,
auf der Zunge etwas thonig schmeckend,
im Wasser jedoch keine Veränderung erleidend.

Der Fundort ist die Grube Waidmann im Forstwalde bei Schwarzenberg. Aber eine mehr sternförmig strahlige Mineral-Abänderung, von Fluſs-Spath begleitet, welche auf Unverhofft Glück an der Achte vorkommt, muſs wohl mit dieser Specie vereinigt werden.

Vor dem Löthrohre schmilzt der *Peponit* anfangs leichter und dann schwieriger zu einer weiſsen Fritte. Man bemerkt dabei eine stark ins Gelbe fallende Röthung der Flamme.

IV.

Pyknotrop.

Dieser Name bezeichnet einen Körper von dichter Beschaffenheit von πυκνοτρόπος, von welcher das Minerals wirklich ist.

Er hat unreinen Glasglanz,
graulichweiſse, lichte graue auch fast gelblichbraune Farben,
giebt weiſsen Strich,
und ist durchscheinend, zuweilen stark.

Derbe Massen, welche zum Theil undeutliche Spaltbarkeit nach mehreren Richtungen zeigen, woraus durch Zunahme der Undeutlichkeit noch gewöhnlicher ein ausgezeichnet splitteriger oder muscheliger Bruch hervorgeht. Man nimmt auch eine Anlage zu grob- bis kleinkörniger Zusammensetzung wahr.

Härte, gewöhnlich zwischen 3 und 4; auch wohl bis $4\frac{1}{4}$.

Spröde.

Spec. Gewicht = 2,605, 2,629, 2,669 } in Bruchstücken verschiedener Abänderungen.

Etwas fettig anzufühlen.

Die derben Massen schwimmen gleichsam in einem schwärzlichgrünen edeln Serpentin, und scheinen einen mechanischen Uebergang in denselben zu bilden, so, daſs es das Ansehen gewinnt, als ob durch theilweise Umwandelung des Pyknotrops Serpentin ent-

standen wäre. Einige Aehnlichkeit hat auch das Mineral mit denjenigen Abänderungen des polychromatischen Felsits (Labrador's), welche aus dem Blätterigen ins Dichte übergehen.

Der *Pyknotrop* findet sich selten in dem Serpentin von Waldheim im Erzgebirge, ist von da vielleicht schon seit 12 Jahren bekannt, und hat sehr abweichende Beurtheilungen erlitten. Ein schwarzer After-Glimmer ist sein steter Begleiter.

Vor dem Löthrohre schmilzt er schwierig zu einem weifsen und etwas blasigen Email.

---

2. *Ueber den Serpentin*,

von

Demselben.

Es gab eine Zeit, wo man den Serpentin gar nicht für ein eigenes einfaches Mineral, sondern für ein dioritisches Gemenge hielt, obwohl sich's auf der andern Seite nicht verbergen liefs, dafs ein halbdurchsichtiger, ganz reiner edler Serpentin einer solchen Meinung, als einer allgemein gültigen, geraden Weges widerspreche. Als man aber den Serpentin krystallisirt gefunden, dann wurde er als selbstständige Specie anerkannt. Jetzt stehen die Sachen wieder anders.

Die Krystallisation, welche Herr *Haidinger* beschrieb, gehört dem Chrysolith und specieller dem chondrodinen Chrysolith oder Chondrodit an. Höchst ausgezeichnet kommt sie zu Snarum in Norwegen vor. Auch das, was man neuerlichst für krystallisirten Serpentin von Rudolphstein bei Hof ausgegeben, gehört wahrscheinlich hierher. Bei allen diesen Abänderungen findet die Merkwürdigkeit Statt, dafs die Krystalle

des Serpentins von dem nämlichen Serpentin umhüllt werden, und dafs da, wo dichter Bruch erscheint, dieser glanzlos ist. Die blätterige Structur existirt oft gar nicht mehr, und wo sie auftritt, ist sie eigentlich mehr eine schalige Zerklüftung.

Als im Jahr 1825 die Grube Unverhofft Glück an der Achte bei Schwarzenberg wieder in stärkern Betrieb genommen wurde, kam ein Mineral mit vor, welches mehrfach für Sahlit ausgegeben wurde. (Wirklich findet sich auch der Sahlit auf jenen Lager-Formationen oftmals.) Ich erkannte jedoch, dafs es krystallisirter Serpentin sey, obwohl mit deutlicher Pyroxen-Form. Damals hatte ich den früher bekannten krystallisirten Serpentin noch nicht deutlich gesehen, und als diefs geschehen: so stiegen auch in mir Zweifel über die Aechtheit der Serpentin-Krystalle auf. Bald nachher erkannte ich, in Felsit eingewachsen, die deutlichsten Formen des schwarzen Augit's, als Serpentin-Substanz, von Fahlun in Schweden. Es ist also keinem Zweifel mehr unterworfen, dafs der Serpentin auch Pyroxen-Krystallisation habe.

Ueber die Natur solcher Gestalten erhielt ich noch mehr Aufschlufs an Stücken von angeblich „blätterigem" Serpentin von Easton in Nord-Amerika. Dieser hat unverkennbar eine prismatische Spaltbarkeit von 124° bis 125°, oder vielmehr eine schalige Zusammensetzung darnach, auch noch mit ziemlich lebhaftem Glanz; aber der Querbruch ist matt und die ganze Masse wirklich ausgezeichneter Serpentin. Kürzlich gelangte ich noch zu einem höchst interessanten Stücke von der Grube Engelsburg bei Presnitz in Böhmen. An diesem sieht man, wie der calamine Amphibol (gla-

siger Strahlstein) allmälig aus dem frischesten und harten Zustand in dichten edlen Serpentin übergeht, zum Theile noch mit Beibehaltung der Spaltungsumrisse, endlich auch bis zum Verschwinden derselben. Gerade so wie sich ein Schwefelkies-Krystall aus seinem Innern in Brauneisen-Erz verläuft, oder wie Antimon-Glanz in Gelbantimon-Erz. Ein solches Verschwimmen des einen Körpers in den andern, wie durch Verschmelzung, ist nur bei dem Stücke von Presnitz noch ausgezeichneter. — Mit dem Kyllinit dürfte sich's ebenso verhalten; er scheint eine zu Serpentin umgewandelte Substanz zu seyn, die prismatisch spaltbar war.

Es ist hiernach unzweifelhaft, *daſs der Serpentin zugleich die Krystallisation des Chrysoliths, Pyroxens und Amphibols auf eine Weise in sich vereinigt, daſs sie sämmtlich als umgewandelte, als After-Krystalle erscheinen.* Und wie sich's mit dem Speckstein*) verhält, gerade so mit dem Serpentin. Serpentin ist aber dessenungeachtet ein selbstständiges Mineral. Dabei bleibt auch noch möglich, daſs er in manchen anderen Fällen ein ursprüngliches Gebilde sey. Der ächt krystallisirte Serpentin ist wahrscheinlich der Schillerstein von der Baste am Harze, wie auch wohl Hrn. Dr. *Köhler's* treffliche Untersuchung dargethan hat.

Wenden wir diese Erfahrungen auf das Vorkommen des Serpentins im Groſsen an: so ist selbst denkbar, daſs manche Serpentinlager vielleicht nichts Anderes als Hornblend- oder Diorit-Lager waren. Es dürfte nicht so sehr schwierig seyn, einen Uebergang aus den einen in die anderen nachzuweisen. Manche

*) Vgl. *Breithaupt* über die Aechtheit der Krystalle. Freiberg 1816.

Dioritlager, wie z. B. im sächsischen Voigtland, erlangen Fettigkeit, ihre Masse ist minder hart und schwer, und nähert sich im Allgemeinen dem Zustande des Serpentins. Von dieser Wahrnehmung mag auch die Meinung ausgegangen seyn, daſs Serpentin überhaupt nur ein Gemeng, ein fettiger Grünstein seyn. Viele Serpentin - Abänderungen, namentlich die von Zöblitz, sind auch Gemenge.

Sehr schwierig bleibt nun die Lösung der Frage, durch welche chemischen Processe die Umwandelung möglich wurde? Assimilirten sich atmosphärische Feuchtigkeiten mit dem Gestein? Oder übten feuchte vulkanische Dämpfe einen Einfluſs aus? —

Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

1. *Denkschrift über die krystallinische Zusammensetzung, welche sich bei der Bereitung der Schwefelsäure bildet,*

von

H. Gaultier de Claubry. *)

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften d. 25. Octbr. 1830.)

Die Vorgänge, welche bei der Bereitung der Schwefelsäure in den Bleikammern Statt finden, waren noch gänzlich unbekannt, als die Herren *Clement* und *Desormes* eine sehr interessante Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt machten; **) aber auſser-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XXXXV. S. 284 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.* — Man vergleiche damit die im ersten Hefte dieses Bandes vorgelegte Ansicht des Herrn Professor *Mitscherlich* über diesen Gegenstand.

**) Vgl. *Ann. de Chimie* T. LIX. S. 335 ff.

dem, dafs ihnen ihre Art zu operiren nicht gestattete, die wahre Beschaffenheit der von ihnen untersuchten Krystalle zu erforschen, besafs man auch damals so wenige richtige Begriffe von den verschiedenen Stickstoffverbindungen, dafs sie nicht wohl recht bestimmte Resultate hätten erhalten können. Sie gelangten daher auch zu der Folgerung, dafs die krystallinische Zusammensetzung aus Schwefelsäure, Wasser und Stickstoffoxyd zusammengesetzt sey.

Diese Ansicht wurde allgemein angenommen, und erst zu der Zeit, wo sich *Gay-Lussac* von Neuem mit Untersuchung verschiedener Stickstoffverbindungen beschäftigte, und in einer sehr bestimmten Weise die Existenz der salpeterigen Säure bezeichnete, nahm derselbe*) an: dafs die von den Herren *Clement* und *Desormes* untersuchte krystallinische Zusammensetzung *salpeterige Säure* (*acide nitreux*, von ihm damals *acide pernitreux* genannt) und nicht Stickstoffoxyd enthalte, indem er sich darauf stützte, dafs man durch Einleiten eines Stromes salpeterigsauren Dampfs in concentrirte Schwefelsäure ein jener Zusammensetzung ähnliches krystallinisches Product erzeugen könne, und dafs sowohl diese, als auch die nach dem Verfahren von *Clement* und *Desormes* erhaltenen, Krystalle bei der Zersetzung durch Wasser, in einer Kohlensäure-Atmosphäre, rothe Dämpfe entwickeln, was nicht der Fall seyn würde, wenn sie Stickstoffoxyd enthielten.

Die verschiedenen Ansichten, welche in Folge dieser Resultate aufgestellt worden waren, hatten, wie es scheint, keineswegs die Aufmerksamkeit der Chemi-

---

*) Vgl. *Ann. de Ch. et de Ph.* T. I. S. 407 ff.

ker erregt, bis Dr. *W. Henry* die von ihm unternommene Analyse einer krystallinischen Masse bekannt machte, welche in einer, zur Verjagung der unreinen Luft aus einer Schwefelsäure-Kammer dienenden, Bleiröhre gefunden worden war.

Dr. *Henry* schlofs aus seinen Untersuchungen, dafs die krystallinische Zusammensetung wahrscheinlich aus Schwefelsäure, untersalpeterige Säure (*acide hypo-nitreux*) und Wasser gebildet sey; und wiewohl es scheint, dafs er mit keinem vollkommen reinen Stoff operirt habe, so ist er doch zu einer fast genauen Bestimmung der Zusammensetzung der Krystalle gelangt. Ungeachtet diese Resultate diejenigen von *Gay-Lussac* bestätigten, so war doch noch die Art, wie die, das krystallinische Product erzeugenden, Gase auf einander wirkten, unbekannt, und *Thénard*, in der 5. Ausgabe seines Lehrbuchs, ohne sich über die wahre Beschaffenheit der Krystalle auszusprechen, nimmt an, dafs, wenn man sie als aus Schwefelsäure und salpeteriger Säure zusammengesetzt betrachtet, es der Sauerstoff der Luft sey, welcher unter dem Einflusse von Wasserdampf und salpeteriger Säure die höhere Oxydation der schwefeligen Säure bedinge. *Dumas* giebt, in seiner sorgfältigen Auseinandersetzung beider Theorien, seine eigene Meinung über die Zulässigkeit der einen oder der andern nicht zu erkennen, während *Despretz*, mit Zugrundelegung der Ansicht von *Clement* und *Desormes*, die Zusammensetzung der Krystalle nach dieser Theorie berechnet hat. *Berzelius* läfst dagegen die Resultate *Henry's* vollständig gelten, und betrachtet, wie dieser, die krystallinische Zusammensetzung als

bestehend aus 5 MG. Schwefelsäure, 5 MG. Wasser und 1 MG. salpeteriger Säure.*)

Erstaunt über diese Verschiedenheit der Ansichten suchte ich die wahre Beschaffenheit der Krystalle zu erforschen, und wollte zuerst auf synthetischem Wege dahin gelangen. Ich verschaffte mir zu diesem Behuf einen mit krystallenen Hähnen versehenen Apparat, mittelst welcher ich im luftleeren Raum operiren konnte; späterhin veranlaſsten mich jedoch einerseits die Schwierigkeit, diese Stücke vollkommen luftdicht zu erhalten, anderseits die noch gröſsere Schwierigkeit, die Verhältnisse der auf einander wirkenden Gase genau zu bestimmen, und nur die zur Erzeugung der Krystalle nöthigen Mengen Wassers anzuwenden, diese Operationsweise aufzugeben. Ich unternahm darauf eine Reihe von Versuchen, welche mich bald zu einigen wichtigen Resultaten führten.

Die directe Analyse der Krystalle bot mir solche Schwierigkeiten dar, daſs ich, mehrere Male abgeschreckt, diese Arbeit, welche fast gänzlich vollendet war, eben aufgeben wollte, als *Bussy* eine Note in diesem Betreffe publicirte.**) Einige Umstände verhinderten

---

*) Der Hr. Verfasser befindet sich unstreitig hier im Irrthume, denn wiewohl *Berzelius* in seinem Lehrbuch I. 481 übereinstimmend mit *Henry* die fragliche krystallinische Substanz als aus Schwefelsäure, Wasser und salpeteriger Säure (von *Henry acid hyponitrous* genannt) zusammengesetzt betrachtet, so ist er doch weit entfernt, den von *Henry* berechneten quantitativen Resultaten beizustimmen und erhebt vielmehr, in Betracht der Art und Weise, wie *Henry* zu dieser letztern gelangt ist, sehr erhebliche und gegründete Einwürfe gegen ihre Statthaftigkeit. (Vgl. *dessen* 7. Jahresbericht, deutsche Uebersetzung S. 115 u. 116). *D.*

**) *Journ. de Pharm.* Aug. 1830. S. 491. (Vgl. die Nachschrift.)

mich, noch vor jener Publication, der Akademie die Arbeit vorzulegen, welche ich gegenwärtig deren Beurtheilung zu unterwerfen die Ehre habe; *Bussy's* Ansichten konnten nur meine Betrachtungsweise dieses Gegenstandes bekräftigen und mich zur Beendigung der Arbeit veranlassen.

Um zu bestimmen, ob der Sauerstoff der Luft zur Bildung der Krystalle nothwendig sey, konnte man die von *Clement* und *Desormes* angewandte und bisher immer befolgte Operationsweise nicht in Anwendung bringen. Es schien mir, daſs man, durch Einwirkung von feuchtem schwefeligsauren Gas auf die durch Destillation des salpetersauren Blei's erhaltene rothe Säure, dieselbe Zusammensetzug erhalten müsse; der Versuch bestätigte diese Vorstellung, und es war mir nun möglich, auf eine leichte Art eine groſse Menge der krystallinischen Zusammensetzung darzustellen.

Bevor wir weiter gehen und um Irrthümer und Umschreibungen zu vermeiden, ist es nöthig vorerst bemerklich zu machen, was wir unter *salpeteriger Säure* verstehen.

Die von *Dulong**) mit groſser Sorgfalt untersuchte und von ihm mit dem Namen *salpeterige Säure* (acide nitreux) bezeichnete röthliche Flüssigkeit kann sich nicht mit den Basen verbinden; aus ihrer Einwirkung geht Salpetersäure und jene Säure hervor, welche man bald untersalpeterige (acide hypo-nitreux), bald übersalpeterige Säure (acide pernitreux) genannt hat; es ist daher folgerechter diese Flüssigkeit als eine Verbindung von Salpetersäure mit wahrer salpeteriger

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* T. II. S. 317.

Säure zu betrachten und ihr den Namen Untersalpetersäure (acide hypo-nitrique) zu geben, es sey denn dafs man die *Berzelius*'ische Benennung *salpetersaure salpeterige Säure* (acidum nitroso-nitricum) annehmen wolle, was genauer seyn würde; man würde hierdurch den Namen *salpeterige Säure* für jene Zusammensetzung reserviren, welche mit den Oxyden Verbindungen eingeht und bis jetzt noch nicht im reinen Zustande hat erhalten werden können. Es ist diefs überdem die Ansicht, welche *Berzelius* und *Dumas* in ihren Werken, und *Bussy* in seiner Note über die krystallinische Zusammensetzung, mit welcher wir uns eben beschäftigen, angenommen haben, und welche auch die einzige zulässige zu seyn scheint.

Indem man z. B. Untersalpetersäure der Einwirkung eines Stromes feuchten schwefeligsauren Gases unterwirft, nachdem man vorher das Gefäfs mit Kohlensäure angefüllt hat, überzeugt man sich sehr leicht, dafs sich die Krystalle ohne Einflufs des Sauerstoffs erzeugen können; man kann zu diesem Behufe folgendermafsen verfahren:

Man bringt in eine Flasche mit weiter Oeffnung eine oder mehrere mit Untersalpetersäure angefüllte Glasblasen (*ampoules*), man führt einen Strom kohlensauren Gases, welchen man durch Einleiten von schwefelicher Säure in eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron erzeugt, hinein, zerbricht hierauf, sobald das, mittelst einer angepafsten Röhre, aus dem Apparat entweichende, Gas von Alkalien vollständig absorbirt wird, die Glasblasen mit einem Glasstabe, welcher genau durch den Pfropfen hindurchgeht und verstärkt die Entwickelung des schwe-

feligsauren Gases. Man bemerkt fast sogleich die Bildung der Krystalle, welche schnell an Menge zunehmen, und die Flüssigkeit ist bald zu einer Masse erstarrt.

Um zu verhindern, dafs keine zu grofse Menge Wassers in die Flasche, worin sich die Glasblase befindet, übergeht, bringt man zwischen jener und dem, die kohlensaure alkalische Lösung enthaltenden, Gefäfs, eine kleine Flasche, welche man nöthigenfalls erkaltet und worin sich das von dem Gase mit fortgerissene Wasser condensirt. Diese Vorsicht ist unvermeidlich, indem ohnedem Wasser zu den Krystallen tritt und sich diese augenblicklich und oft mit solcher Heftigkeit zersetzen, dafs der ganze Apparat zertrümmert wird, was mir mehrere Male widerfahren ist.

Dieser Versuch beweist, dafs die krystallinische Zusammensetzung sich sehr leicht durch die Einwirkung des schwefeligsauren Gases auf die Untersalpetersäure unter dem Einflufs einer schicklichen Menge Wassers erzeugt; er legt jedoch, in dieser Art angestellt, nicht dar, welche Reaction zwischen den angewandten Stoffen vor sich geht.

Wenn man mit Aufmerksamkeit die Flüssigkeit, worauf das schwefeligsaure Gas einwirkt, betrachtet, so wird man kleine Blasen gewahr, welche mit um so gröfserer Geschwindigkeit entweichen, als die Bildung der Krystalle schnell vor sich geht. Um die Beschaffenheit dieses Gases zu bestimmen, war es nicht hinreichend, es über Wasser oder Quecksilber zu sammeln, weil die durch den Strom des schwefeligsauren Gases mit fortgerissene beträchtliche Menge

von Untersalpetersäure, durch ihre Berührung mit dem Liquidum, Stickstoffoxyd erzeugen würde; und durch Hindurchleiten der Gase durch eine bis auf — 20° erkaltete Röhre, würde man nicht dahin gelangen, die rothen Dämpfe gänzlich zu condensiren. Ich habe daher, um eine vollständige Absorption derselben zu bewirken, eine Beobachtung von *Dulong* in Anwendung gebracht, welcher bemerkte, dafs bei einer Temperatur von ungefähr 200° der salpeterigsaure Dampf gänzlich vom Baryt absorbirt wird; so dafs man auf diesem Wege, bei sorgfältiger Leitung der Operation, Gase sammeln kann, welche nichts vom rothen Dampfe mit sich führen.

Nach verschiedenen Versuchen bin ich bei der Anwendung des im Vorhergehenden bereits besprochenen Apparates stehen geblieben, indem ich an der, die Glasblasen enthaltende, Flasche ein Uförmig gekrümmtes und in eine bis zu — 20° erkaltete Mischung tauchendes Rohr anbrachte, dieses mit einer langen, bis zu 200° erhitzten Baryt enthaltenden, Röhre verband, dann eine kleine, zur Aufnahme von Quecksilber bestimmte, Flasche ansetzte, wenn etwa, wie dieses oft geschieht, eine Absorption stattfände, und endlich an diese Flasche ein zur Leitung des Gases über das Quecksilber schickliches Rohr, mittelst eines Ansatzes aus Caoutchouc, welches das Zurückziehen des Rohrs aus dem Quecksilber, im Fall einer zu starken Absorption, verstattete, anfügte.

Wenn der Apparat in dieser Weise mit kohlensaurem und schwefeligsaurem Gas angefüllt ist, dafs diese höchstens $\frac{1}{700}$ oder $\frac{1}{800}$ Rückstand hinterlassen, zerbricht man die, die Untersalpetersäure enthaltenden,

Glasblasen, und sammelt die sich entwickelnden Gase, nachdem man zuvor alle Kohlensäure und schwefelige Säure durch Stücke von Kali, welche man mittelst eines Eisendrahtes einbringt, hat absorbiren lassen. Das rückständige Gas wird beim Zutritte von Sauerstoff nicht geröthet, erleidet keine Raumverminderung in Berührung mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul und enthält demnach kein Stickstoffoxyd; Kalium in diesem Gas erhitzt brennt nicht und ändert dessen Volum nicht, es ist also frei von Stickstoffoxydul, und man kann, nach seinen negativen Eigenschaften zu urtheilen, nicht zweifeln, daſs es Stickstoffgas sey.

Es verwandelt sich also das schwefeligsaure Gas, durch Einwirkung auf die Untersalpetersäure, unter dem Einfluſs einer sehr geringen Menge Wassers, in eine krystallinische Zusammensetzung, durch Zersetzung eines Theiles der rothen Säure, und Verbindung mit einem Antheile salpeteriger Säure und Wasser.

Bei Erzeugung dieser Krystalle durch Gegenwirkung von schwefeliger Säure und Untersalpetersäure bemerkt man, daſs die Flüssigkeit, welche die Krystalle bedeckt, eine mehr oder weniger tiefe grünliche Färbung annimmt, welche die Bildung einer gewissen Menge Salpetersäure anzuzeigen scheint; man kann sich hiervon durch Destillation der abgegossenen Flüssigkeit bei einer Temperatur, welche nicht $+ 28^{\circ}$ übersteigt, überzeugen; man erhält als Rückstand eine sehr kleine Menge von jener rauchenden Salpetersäure, worüber *Mitscherlich* Beobachtungen publicirt hat, und es destillirt Untersalpetersäure über.

Es wurde nun nöthig zu bestimmen, ob das wäh-

rend der Operation entwickelte Stickgas nicht von jener Salpetersäure-Bildung herrühre; ich habe in dieser Absicht die Schwefelsäure mittelst Untersalpetersäure, in einer Kohlensäure-Atmosphäre, in eine krystallinische Masse verwandelt, indem ich die mit fortgerissene Untersalpetersäure mit Hülfe einer Kälte von — 20° verdichtete und den entwichenen Antheil durch erhitzten Baryt absorbirte. Nach Abscheidung des Kohlensäuregases durch Kalistücke, erhält man einen kaum merklichen Rückstand von Stickgas, und doch bildet sich eine grofse Menge Salpetersäure, denn die Substanz verbreitet an der Luft weifse Dämpfe gleichzeitig mit rothen; wenn man einen grofsen Ueberschufs von Untersalpetersäure angewandt hat, so dafs fast alle Flüssigkeit in eine krystallinische Masse verwandelt worden ist, und man, nach Abgufs der Flüssigkeit, die Krystalle mit Untersalpetersäure wäscht: so erhält man durch Destillation dieser letzteren eine beträchtliche Menge rauchender Salpetersäure. Das bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf schwefelige Säure in grofser Menge entwickelte Stickgas rührt daher nicht von der Bildung von Salpetersäure her, welche sich dabei in sehr geringer Menge erzeugt.

Damit der eben beschriebene Versuch viel Krystalle liefere, ist es nöthig mittelst eines, an seinem Ende spiralförmig gebogenen, Glasstabes, welcher genau in dem Stöpfsel der, die Glasblasen enthaltenden, Flaschen einpafst, fast beständig die Schwefelsäure umzurühren, um dieselbe mit der aufschwimmenden Untersalpetersäure zu mischen, welche sonst fast gänzlich von dem Gasstrome mit fortgerissen

werden würde; man beobachtet, wie auch *Bussy* recht wohl bemerkt hat, dafs die Krystalle sich nur nach einer gewissen Zeit bilden, während dafs die schwefelige Säure dieselben unmittelbar bei ihrem Zusammentreffen mit der Untersalpetersäure erzeugt, wie ich es im Vorhergehenden angegeben habe.

In dem eben angeführten Versuche geht die Erzeugung der Krystalle langsam vor sich, und diefs scheint von der Nothwendigkeit der Abscheidung einer ziemlich beträchtlichen Menge Salpetersäure herzurühren, welche sich entweder durch eine theilweise Desoxydation eines kleinen Antheils der rothen Säure erzeugt, oder vielmehr dadurch, dafs die beiden Säuren, aus deren Verbindung diese Zusammensetzung hervorgeht, sich trennen, die salpeterige Säure sich mit einem Antheile Schwefelsäure und die Salpetersäure sich mit einem Antheile Wasser und mit der Schwefelsäure verbindet, um jene Flüssigkeit zu erzeugen, welche die Krystalle durchdringt und bedeckt. Diese letztere Ansicht scheint auch die wahrscheinlichere zu seyn, besonders wenn man die beträchtliche Menge Salpetersäure berücksichtigt, welche sich bei dieser Gelegenheit vorfindet.

Wenn man im Gegentheile die Gefäfse, worin man operirt, zuerst mit Stickstoffoxyd anfüllt, und, sobald das Gas vom schwefelsaurem Eisen vollständig absorbirt wird, die Glasblasen zerbricht, so erhält man unmittelbar Krystalle. *Bussy* hatte auf einem andern Wege dieselbe Beobachtung gemacht.

Man beobachtet bei Wiederholung des eben angeführten Versuches, zur Erzeugung der Krystalle *durch* schwefelige und Untersalpetersäure, unter den-

selben Umständen, dafs sich die Krystalle mit einer schwachen Gasentwickelung erzeugen, und man findet, nach Absorption des schwefeligsauren und kohlensauren Gases durch Kali, dafs der aus Stickgas bestehende Rückstand viel geringer ist als bei der erstern Operationsweise, was, so wie der vorhergehende Versuch, die Idee bestätigt, dafs es nicht die Untersalpetersäure, aber wohl die salpeterige Säure ist, welche sich zur Bildung der krystallinischen Zusammensetzung mit der Schwefelsäure verbindet.

Die Unmöglichkeit, die durch den Gasstrom fortgerissene Untersalpetersäure vollständig zu condensiren, läfst keine genaue Bestimmung des Verhältnisses der auf einander reagirenden Stoffe und des sich entwickelnden Gases zu; man kann jedoch leicht die Mengen des entwickelten Gases vergleichen, wenn man mit möglichst gleichen Mengen von Untersalpetersäure operirt und die Operation mit demselben Grade von Geschwindigkeit leitet.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dafs die Bildung der Krystalle von einer Entwickelung von Stickgas begleitet ist, welches aus der Zersetzung eines Theils der Untersalpetersäure herrührt, und dafs die Erzeugung von Salpetersäure nur wenig hierbei mitzuwirken scheint, indem man bei Anwendung von Schwefelsäure fast kein Stickgas und eine grofse Menge Salpetersäure erhält.

Man wufste recht wohl, dafs schwefeligsaures Gas und salpeterigsaurer Dampf, in recht trockenem Zustande, nicht auf einander wirkten; die wasserfreie schwefelige Säure mufste daher ohne Wirkung auf die Untersalpetersäure seyn, und dieses ist auch in der

That der Fall; läfst man aber, nachdem beide Flüssigkeiten bei einer Temperatur von — 20° gemischt worden sind, einen Tropfen Wassers mittelst einer ausgezogenen Röhre darauf fallen, so giebt sich eine lebhafte Einwirkung zu erkennen, es bilden sich unmittelbar Krystalle und es findet ein, von Stickgas-Entwickelung begleitetes, heftiges Aufbrausen Statt. Dieses ist sogar ein Mittel, sich eine grofse Menge Krystalle zu verschaffen, sobald es nämlich nicht auf die vollkommene Reinheit derselben ankommt, da sie in diesem Falle Salpetersäure enthalten. Um auf diesem Wege die Krystalle darzustellen, leitet man das schwefeligsaure Gas in eine, bis zu — 20° erkaltete und Untersalpetersäure enthaltende, Proberöhre (*éprouvette*). Es erzeugt sich alsbald eine gewisse Menge von Krystallen, welche man durch Hinzufügung von wenig Wasser, und dadurch, dafs man die Temperatur des Gefäfses bei 0° erhält, so zu sagen, nach Willkür vermehren kann.

Weil sich stets, durch Einwirkung der schwefeligen und der Untersalpetersäure auf einander, eine gewisse Menge Salpetersäure bildet, so ist zur Erhaltung von reinen und, in Betreff ihrer Zusammensetzung, constanten Krystallen nothwendig, dieselben zu wiederholten Malen mit Untersalpetersäure zu waschen, und diese dadurch auszutreiben, dafs man bei einer Temperatur von 21 bis 30° einen Strom von, mittelst Calciumchlorids ausgetrockneter, Luft darüberwegstreichen läfst; ohne diese letztere Vorsicht werden die Krystalle bald feucht, es entwickeln sich rothe Dämpfe, und ihre Zusammensetzung verändert sich sehr schnell.

Wasserfreie Schwefelsäure vermischt sich schwierig mit der Untersalpetersäure; es findet keine Ein-

wirkung Statt, wie man wohl voraussetzen konnte; setzt man aber zu der Mischung Wasser hinzu, so findet eine bedeutende Erhöhung der Temperatur Statt, es wird eine große Menge Untersalpetersäure verflüchtigt, und es bilden sich Krystalle ähnlich denen, welche man mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure erhält; und zwar findet hierbei der bemerkenswerthe Umstand Statt, daſs, wenn man zu der Schwefelsäure ein Mischungsgewicht Wasser oder auch eine weniger beträchtliche Quantität hinzumischt, und dabei die Vorsicht gebraucht, einen Ueberschuſs von Untersalpetersäure anzuwenden, immer eine die Krystalle bedeckende Flüssigkeit als Rückstand zurückbleibt, welche Salpetersäure und Schwefelsäure enthält.

Bei Anstellung dieses Versuchs ist es nothwendig, bei der Vermischung des Wassers mit der wasserfreien Schwefelsäure einige Vorsicht anzuwenden; wiewohl ich niemals Gelegenheit gehabt habe, das Erglühen zu bemerken, welches *Berzelius* in seinem Lehrbuch erwähnt, so ereignete sich doch oft eine wahre Verpuffung, welche von einem ziemlich gefährlichen Umherschleudern der in dem Glas enthaltenen Substanzen begleitet war.

Da es nicht möglich ist, das der krystallinischen Zusammensetzung beigemischte Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure durch Waschen mit Untersalpetersäure zu entfernen, so kann man auch keine Krystalle erhalten, welche in Betreff ihrer Zusammensetzung mit den mittelst schwefeliger Säure und Untersalpetersäure erhaltenen vollkommen übereinstimmten; aber die vollkommene Analogie ihrer Eigenschaften

gestattet keinen Zweifel über die Identität der Verbindung. Zuweilen erlangen die Krystalle, bei einer langsamen Erzeugung, ziemlich regelmäfsige Formen und ein beträchtliches Volum.

Die nach der im Vorhergehenden angegebenen Weise gereinigte krystallinische Zusammensetzung ist weifs, zieht die Feuchtigkeit aus der Luft stark an, und entwickelt sogleich rothe Dämpfe; einige Augenblicke hindurch dem Zutritte der Luft überlassen, wird sie bald in eine ölige Flüssigkeit verwandelt, welche Schwefelsäure und eine gewisse Menge Salpeter- und Untersalpetersäure enthält, welche man durch Wärme nicht leicht entfernen kann. Wie gering auch die von den Krystallen absorbirte Menge Feuchtigkeit sey, so entwickeln sich doch unmittelbar darauf röthliche Dämpfe, woraus hervorgeht, dafs sie nur einen bestimmten Antheil Wassers enthalten können.

Der Wirkung der Wärme in einer eng ausgezogenen Glasröhre, um eine zu ausgedehnte Berührung der Luft zu vermeiden, ausgesetzt, fängt die krystallinische Verbindung erst bei 50° an, Stickstoffoxyd und rothe Dämpfe auszugeben, welche letzteren, in dem Mafs als die Temperatur steigt, häufiger werden. Bei 90° sind sie sehr stark; bei 100° erweicht die Substanz und wird teigig; bei 120° oder 130° ist sie vollkommen flüssig und entwickelt viele rothe Dämpfe; bei 200° kommt die Flüssigkeit ins Sieden und giebt etwas Salpetersäure aus; bei 280° ist die Flüssigkeit sehr durchsichtig, gelbroth und entwickelt etwas Salpetersäure; läfst man sie in diesem Zustand erkalten, so bleibt sie grünlichgelb. Beim Siedepuncte des *Quecksilbers* destillirt die Flüssigkeit über, und erscheint

sichtbar farblos, wiewohl sie noch salpeterige Säure enthält, denn Wasser entwickelt daraus rothe Dämpfe. Wenn man die zuvor mit Magnesia gemischten Krystalle erhitzt, so findet oft ein lebhaftes Erglühen der ganzen Masse Statt; Baryt bietet eine ähnliche Wirkung dar; die Reaction mit dieser Base ist jedoch so lebhaft, dafs sehr oft die ganze Menge der Substanz mit Heftigkeit umhergeschleudert wird.

Die Analyse der krystallinischen Zusammensetzung ist, so viel ich weifs, nur vom Dr. *W. Henry* versucht worden; aber das Verfahren, welches er befolgte, ist nicht fähig, irgend ein gutes Resultat zu geben, ungeachtet es angemessen erscheint, wie ich mich durch eine grofse Anzahl von Versuchen überzeugt habe.

Wenn man Untersalpetersäure mit Wasser vermischt, man betrachte nun dieselbe als aus Salpetersäure und salpeteriger Säure zusammengesetzt, oder als eine eigene Säure: so verwandelt sie sich in jene beiden Säuren und es entwickelt sich Stickstoffoxyd. Es dürfte den Anschein haben, als wenn, wenigstens bei obwaltenden gleichen Umständen, die relativen Verhältnisse der Säuren dieselben bleiben müfsten; dieses ist aber durchaus nicht der Fall, von welcher Art auch die Wassermengen und die Geschwindigkeit, womit die Mischung vorgenommen wird, seyn mögen.

Ich hatte geglaubt, dafs die Alkalien vielleicht genauere Resultate liefern würden; es bieten sich aber dieselben Schwierigkeiten dar, und man kann sich folglich dieses Verfahrens nicht bedienen, um die Krystalle zu analysiren, wie es die folgenden Resul-

tate darthun, worin die Säuremengen durch das Aequivalent des schwefelsauren Kalks ausgedrückt sind. Es wurden hierbei bestimmte Mengen Wassers, welche eben so wie die Umstände, unter denen die Vermischung stattfand, sehr verschieden, aber doch für mehrere Versuche dieselben waren, mit einer, als 100 Theile angenommenen, Menge Untersalpetersäure vermischt. Die Quantitäten des schwefelsauren Kalkes waren gleich 79,17; 91,44; 100,69; 111,20; 122,30; 131,10; 142,30; 156,10; 184,2; 231,5; 250 und 251,65.

Nachdem ich eine Menge Mittel versucht hatte, deren nähere Erwähnung hier unnöthig seyn würde, habe ich geglaubt, das Verhältnifs der salpeterigen Säure durch folgendes Mittel bestimmen zu können, welches mir allerdings in mehreren Fällen einige Regelmäfsigkeit gewährt, aber doch auch einige zu sehr abweichende Resultate dargeboten hat, als dafs es als Mittel zu genauen Analysen dienen könnte.

Wägt man eine gewisse Menge von den Krystallen in einen kleinen hohlen Würfel von Platin ab, bringt diesen in eine mit ausgekochtem Quecksilber angefüllte Retorte, und erhebt alsdann die Temperatur anfangs gelinde, dann bis zum Sieden des Quecksilbers: so erhält man als Endresultat schwefelsaures Quecksilber und ein Gemisch aus schwefeligsaurem Gase, Stickstoffoxyd- und Stickgase, welches sich äufserst leicht zerlegen läfst. Bringt man zuerst eine kleine Quantität Schwefelsäure in die Retorte, so geht dieselbe Zersetzung sehr leicht vor sich, und man erhält ebenfalls ein gleiches Resultat. Dieses Verfahren hat mir einige Male das richtige Ver-

hältnifs der salpeterigen Säure angegeben, oft aber auch geringere Mengen.

Ein Verfahren, welches mir vollkommen geglückt ist, besteht darin: dafs man die Krystalle in einer verschlossenen Röhre abwägt, diese dann mit einer ziemlich dicken Lage von Baryumhyperoxyd, welche wenigstens das zehnfache Gewicht der Krystalle beträgt, bedeckt und endlich Wasser darüber giefst; das Wasser durchdringt schnell das Oxyd, und die Krystalle zersetzen sich in dem Mafs, als es mit ihnen in Berührung tritt; es findet dabei eine bedeutende Erhöhung der Temperatur Statt. Sollte die Zersetzung nicht gehörig vor sich gehen, so rührt man mit einem Platindraht um, trägt jedoch dabei Sorge, dieses nicht auf eine zu heftige Weise auszuführen, um die Entwickelung von rothen Dämpfen zu vermeiden, welche in diesem Falle stattfinden würde.

Bei gehöriger Ausführung der Operation entwickelt sich durchaus kein Gas; man bemerkt kaum einen schwachen röthlichen Dampf. Wirft man nach beendigter Einwirkung das Ganze in eine Schale und läfst es mit Wasser aufkochen, so wird der Ueberschufs des Baryumhyperoxyds zersetzt und das Wasser enthält sowohl kaustischen als auch salpetersauren Baryt aufgelöst; man trennt den Baryt durch wiederholtes Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne bei gelinder Wärme; der Baryt wird kohlensauer und schlägt sich nieder; wenn die Flüssigkeit nichts mehr davon enthält, filtrirt man sie und bestimmt die Menge des salpetersauren Baryts aus dem Aequivalente des schwefelsauren. Dieses giebt das Verhältnifs der salpeterigen Säure an. Man kann zwar, um die Opera-

tion zu beschleunigen, einen Strom von kohlensaurem Gase durch die Flüssigkeit streichen lassen, es ist alsdann aber nothwendig, sie längere Zeit hindurch kochen zu lassen, damit nicht etwas Baryt mittelst eines Ueberschusses von Kohlensäure aufgelöst bleibe.

Man kann zu diesem Versuche Baryumhyperoxyd anwenden, welches mittelst Baryt und Sauerstoff dargestellt worden ist; enthält jedoch der Baryt etwas Magnesia, wie dieses fast immer der Fall ist, so löst sich eine geringe Menge davon auf, und es ist wohl auch zu fürchten, dafs man ein wenig Kiesel- und Thonerde dabei erhalte. Das mittelst verdünnten oxydirten Wassers, welchem Salzsäure beigemischt ist, erhaltene Oxyd ist sehr vorzuziehen; man mufs sich aber wohl vorsehen, dafs es kein Baryumchlorid enthalte. Dieses Mittel kann in mehreren Fällen Anwendung finden.

Man könnte noch mittest des Bleihyperoxyds zur Bestimmung der salpeterigen Säure gelangen, aber aufserdem, dafs das schwefelsaure Blei in angesäuertem Wasser nicht vollkommen unlöslich ist, können sich noch schwer lösliche basische Salze bilden, welche man nur mittelst eines Essigsäure haltigen Wassers auflösen könnte.

Die Bestimmung der Wassermenge bietet auch einige Schwierigkeiten dar; zur Bestätigung der vorhergehenden Resultate schien es mir angemessen, diese Bestimmung auf directem Weg auszuführen.

Vermischt man die Krystalle mit Magnesia, so erhält man, durch Erhöhung der Temperatur bis zum Rothglühen, wasserfreie schwefelsaure Magnesia, und das Wasser entwickelt sich in Begleitung von mehr oder weniger Untersalpetersäure; aber es wird, durch

den Contact dieser Säure mit dem Wasser, Salpetersäure gebildet, welche von dem, zur Bestimmung des Wassers anzuwendenden, Calciumchloride fixirt wird. Um diese Veranlassung zum Irrthume zu vermeiden, habe ich zu einem Mittel meine Zuflucht genommen, welches mir sehr wohl geglückt ist, und darin besteht: daſs man die Dämpfe über rothglühendes Kupfer leitet, wobei sich alsdann Stickgas und Wasser entwickeln; da sich aber hier keine Gase erzeugen, so ist es fast unmöglich, das ganze Wasser auszutreiben. Nachdem ich die Evacuation des Apparats und auſserdem noch verschiedene andere Modificationen in der Verfahrungsweise versucht hatte, habe ich mich eines sehr bequemen Mittels bedient, welches darin besteht: daſs man über die bis zum Rothglühen erhitzte Mischung, einen, aus wohl ausgetrocknetem chlorsauren Kali entwickelten, Strom Sauerstoffgases streichen läſst; man kann auf diesem Wege die ganze Wassermenge erhalten. Statt der Magnesia könnte man noch Bleihyperoxyd anwenden, dessen Sauerstoff das Wasser mit fortziehet; die Anwendung des Chlorats ist aber vorzuziehen, wiewohl ich auch mit dem Bleihyperoxyde vergleichbare Resultate erhalten habe.

Die Bestimmung der Schwefelsäure kann keine Schwierigkeit darbieten. Dr. *Henry* war auf Zahlen gekommen, welche recht wohl dasjenige darstellen, was man aus dem Versuche von *Gay-Lussac* über die Wirkung der Untersalpetersäure auf die Schwefelsäure folgern konnte; unerklärt blieb aber dabei die Ursache, warum nicht die ganze Menge dieser Säure durch einen groſsen Ueberschuſs von Untersalpetersäure in Krystalle verwandelt würde, und *Bussy* hatte mittelst des

von ihm befolgten Verfahrens nur die Verhältnisse des Stickoxyds und des Sauerstoffs, welche sich mit einander verbinden, bestätigen können. Auch war es unmöglich aus ihren Versuchen die wirkliche Mengen des in den Krystallen enthaltenen Wassers zu folgern. Die ausnehmende Begierde derselben, hygrometrisches Wasser anzuziehen, hätte leicht die Meinung veranlassen können, dafs sie davon weniger als das Schwefelsäurehydrat enthielten, doch hatte man eine entgegengesetzte Ansicht angenommen. Die numerischen Resultate, welche ich erhalten habe, scheinen mir keinen Zweifel über diesen Gegenstand übrig zu lassen.

Durch Befolgung der im Vorhergehenden angegebenen Untersuchungsmethoden habe ich als Mittel aus zehn Versuchen für die Zusammensetzung der Krystalle erhalten:

$\dddot{S}$ 65,59 oder 5 MG.
$\ddot{\bar{N}}$ 23,96 — 2 —
$\dot{\bar{H}}$ 10,10 — 4 —

Dr. *Henry* hatte durch Versuche gefunden:

$\dddot{S}$ 68,800
$\ddot{\bar{N}}$ 13,073
$\dot{\bar{H}}$ 18,927

woraus er folgerte, dafs die Krystalle enthalten müfsten:

$\dddot{S}$ 70,67 oder 5 MG.
$\ddot{\bar{N}}$ 13,42 — 1 —
$\dot{\bar{H}}$ 15,91 — 5 —

Es ist wahrscheinlich, dafs die Krystalle, womit Dr. *Henry* seine Versuche anstellte, Schwefelsäure und Wasser beigemischt enthielten, und dieses ist um so wahrscheinlicher als er sagt, dafs die Masse teigig war, während man die Krystalle in vollkommen trockenem

Zustand erhalten kann. Die Schwefelsäure löst sie leicht auf, und dieses ist eben der Umstand, welcher leicht in Betreff der Bestimmung ihrer wirklichen Zusammensetzung Irrthum veranlassen könnte.

Berechnet man die Zusammensetzung der Krystalle nach den von mir erhaltenen Resultaten, so wird man finden, dafs sie enthalten müssen:

$\dddot{S}$	64,08	oder	5	MG.	=	2505,825
$\dddot{\bar{N}}$	24,42	—	2	„	=	954,072
$\dot{\bar{H}}$	11,50	—	4	„	=	449,920

Die Unterschiede sind so gering, dafs ich glaube, keinen Zweifel in die Genauigkeit dieser Resultate setzen zu dürfen.

Die mittelst Schwefel- und Untersalpetersäure erhaltenen Krystalle sind stets von Schwefel- und Salpetersäure durchdrungen, selbst nachdem man sie mit einem grofsen Ueberschufse von Untersalpetersäure ausgewaschen hat. Ich habe mehrere Male versucht sie zu analysiren, und sie von einer abweichenden Zusammensetzung gefunden, welche offenbar von dieser Beimischung von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure herrührt. Jedoch glaube ich nicht, dafs man an der Identität derselben mit denen, welche man nach den im Vorhergehenden dargelegten Verfahren sehr rein erhält, zweifeln kann.

Es geht nun aus den in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen hervor:

1. Dafs die Theorie der Schwefelsäurebildung bis jetzt noch nicht vollkommen bekannt war, und dafs, bei dieser Bildung, die schwefelige Säure einen Antheil Untersalpetersäure vollständig zersetze, Stickgas daraus entwickele, dadurch in Schwefelsäure verwan-

delt werde, und mit der salpeterigen Säure und einem Antheile Wasser zur Bildung der krystallinischen Zusammensetzung sich verbinde. Wenn diese durch Hinzutritt eines Ueberschusses von Wasser zersetzt wird, so löst sich die Schwefelsäure auf und es entwickelt sich Stickoxyd und Untersalpetersäure, was, wie *Bussy* gezeigt hat, die von den Herren *Clement* und *Desormes* und *Gay-Lussac* erhaltenen widersprechenden Resultate erklärt.

2. Daſs die krystallinische Zusammensetzung als wahres Doppelsalz aus Schwefelsäurehydrat und schwefelsaurer salpeteriger Säure betrachtet und mit *Berzelius* *wasserhaltende schwefelsaure salpeterige Säure* (sulfate nitreux et hydrique) genannt werden kann; endlich

3. daſs die krystallinische Zusammensetzung weniger Wasser als das Schwefelsäurehydrat enthält.

Nachschrift des Uebersetzers.

Vorstehende interessante Arbeit verdient um so mehr den Dank des chemischen Publicums, als sich Herr *Bussy* in einer kurz vorher erschienenen, bereits mehrmals erwähnten Abhandlung*) darauf beschränkt hatte, durch einige wenige synthetische Versuche *Henry's* Angabe hinsichtlich der qualitativen Zusammensetzung dieser Krystalle auf experimentalem Wege zu bestätigen, hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung aber mit einer unerwiesenen Hypothese sich befriedigte, auf die er eine zwar einfache, aber thatsächlich unrichtige Theorie des Schwefelsäurebildungs-Processes zu gründen sich versucht fühlte.

Bussy's Versuche beschränkten sich der Haupt-

*) *Journ. de Pharmac.* Aug. 1830. S. 491.

sache nach auf folgende. — Wenn man, nach *Gay-Lussac*, concentrirte Schwefelsäure mit dem condensirten Destillate vom wasserleeren salpetersauren Blei vermischt: so müſste man, in Erwägung, daſs letzteres nichts Anderes als tropfbar flüssige salpetersaure salpeterige Säure sey, dabei, auſser der krystallisirten schwefelsauren salpeterigen Säure, zugleich auch noch eine zweite, aus Schwefelsäure und Salpetersäure zusammengesetzte, Verbindung, oder ein Gemenge beider Säuren, erhalten. „Herrn *Gay-Lussac's* Krystalle,“ sagt Herr *Bussy* in dieser Beziehung, „bilden sich in der That auch nicht augenblicklich, sondern immer erst nach Verlauf einer gewissen Zeit; man beobachtet auſserdem auch jederzeit noch, daſs die Krystalle, bei jedem Verhältnisse der angewandten Säuren, mit einer röthlichen Flüssigkeit bedeckt sind, die an der Luft ähnliche Dämpfe ausstöſst, wie die rauchende Salpetersäure.“ — Der zweite Hauptversuch, auf welchen *Bussy* mit Recht noch gröſseres Gewicht legt, stimmt mit einem bereits früher von *Berzelius* angestellten und in dessen Lehrbuche mitgetheilten Versuch überein, zu Folge dessen ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas im Verhältnisse der salpeterigen Säure von concentrirter Schwefelsäure vollständig absorbirt wird, welche sich damit theilweise zu jenen Krystallen verdichtet; überschüssiges Stickoxydgas bleibt unabsorbirt zurück; ist aber die Sauerstoffmenge so groſs, daſs salpetersaure salpeterige Säure erzeugt wird: so entstehen gar keine Krystalle, sondern eine syrupartige Flüssigkeit flieſst in Gestalt ölartiger Tropfen an den Wänden der durch concentrirte Schwefelsäure gesperrten Glasröhre herab. Durch diese we-

nigen Versuche glaubt Herr *Bussy*, ohne Rücksicht auf die quantitative Zusammensetzung der Krystalle, folgende Hypothese rechtfertigen zu können:

Wenn schwefelige Säure, Sauerstoff und Stickstoffoxyd in feuchtem Zustande mit einander vermischt werden: so entsteht zuerst salpetersaure salpeterige Säure $\ddot{\overline{N}}$, (von *Bussy*, nach Analogie mit der Unterphosphorsäure, *Untersalpetersäure* benannt) welche, der schwefeligen Säure ein Atom Sauerstoff abtretend, diese in Schwefelsäure verwandelt; diese letztere Säure verbindet sich nun mit der rückständigen salpeterigen Säure, unter Wasserbindung, zu der aus gleichen Atomen von Schwefelsäurehydrat und salpeteriger Säure bestehenden krystallinischen Substanz. Werden diese Krystalle mit gröfseren Wassermengen in Berührung gebracht, so treten sie demselben die Schwefelsäure ab, während die salpeterige Säure, welche als solche für sich nicht bestehen kann, in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt. Die in dieser Weise wieder erzeugte Untersalpetersäure, (worin sich auch das Stickstoffoxyd, so lange disponibeler Sauerstoff vorhanden, wieder umwandelt) bringt nun durch abermalige Einwirkung auf die schwefelige Säure dieselbe Reihe von Erscheinungen von Neuem hervor.

Nach dieser Theorie müfste also die krystallinische Verbindung, welche *Bussy* durch die Formel $\ddot{\overline{N}} + \dddot{S}$ bezeichnet, mit Zugrundelegung der neuesten *Berzelius*'ischen Mischungszahlen und abgesehen vom Wassergehalte, folgendermafsen zusammengesetzt seyn:

1 MG.	Schwefelsäure	501,165	= 50,211
1 —	salpeterige Säure	477,036	= 49,779
			100

welches Resultat indeſs viel zu sehr von denjenigen abwich, welche mehrere Jahre früher *W. Henry**) aus seiner, wenn gleich etwas unvollkommenen, Analyse jener krystallinischen Zusammensetzung folgerte, als daſs man nicht gegen die Richtigkeit desselben gerechte Zweifel hätte hegen sollen.

Gaultier de Claubry's Untersuchungen haben nun zwar diesen letztern Umstand aufgeklärt, und auf experimentellem Wege die Unstatthaftigkeit von *Bussy's* Theorie der Schwefelsäurebildung erwiesen, aber anderseits scheint doch auch durch diese keineswegs eine viel positivere Einsicht in jenen merkwürdigen Proceſs erlangt worden zu seyn, und es bleibt immer noch unentschieden, ob nicht, wie *Thénard* und *Dumas* annehmen, ein Theil der schwefeligen Säure auf Kosten der Luft oxydirt werde. Wollte man dieses letztere nicht zugeben, aber doch die Bildung jener krystallinischen Verbindung als eine nothwendige Bedingung der Schwefelsäurebildung betrachten, so würde es am einfachsten und mit den Beobachtungen von *Gaultier de Claubry* am übereinstimmendsten seyn anzunehmen, daſs in Folge der zwischen Schwefel- und salpeteriger Säure stattfindenden Verwandtschaft, 5 MG. schwefelige Säure durch vollständige Desoxydation *eines* MG. Salpetersäure in 5 MG. Schwefelsäure verwandelt werden, welche sich mit 2 MG. salpeteriger Säure und Wasser verbindend, die krystallinische Verbindung erzeugt. Von einer constant gleichmäſsig zusammengesetzten Untersalpetersäure, wie *Bussy* sie annimmt, kann hier ohnedem nicht die Rede

*) Vgl. *Ann. of Philos.* N. S. Mai 1826. S. 368 und 7r Jahresbericht von *Berzelius* S. 115.

seyn, denn der rothe Dampf, welcher beim Zusammentreffen von Stickoxydgas und atmosphärischer Luft, beide in feuchtem Zustand, entsteht, kann ja, bekannten Erfahrungen zu Folge, für nichts Anderes als ein Gemeng aus salpeteriger Säure und Salpetersäure betrachtet werden, worin die relativen Verhältnisse beider Säuren, je nach dem in gröſserer oder geringerer Menge vorhandenen Wasserdampfe, sehr verschieden seyn können. Ist aber nun hinlänglicher Wasserdampf in der Kammer gegenwärtig, so zerfällt die krystallinische schwefelsaure salpeterige Säure sogleich wieder in wässerigere Schwefelsäure, salpeterige Säure, Salpetersäure und Stickoxydgas.

Alle von *Gaultier de Claubry*, bei seinen Versuchen über die Darstellung der Krystalle mit Anwendung von sogenannter Untersalpetersäure, beobachteten Erscheinungen, wie unter andern die Entbindung von Stickgas bei Anwendung von schwefeliger Säure und das Nichterscheinen desselben bei Anwendung von Schwefelsäure, dann die bedeutende Ausscheidung von Salpetersäure im letztern Falle, würden sich nach dieser Ansicht leicht erklären lassen.

Ein Hauptumstand, welcher indeſs gegen diese Annahme spricht, daſs die Bildung der krystallinischen Verbindung eine *conditio sine qua non* der Schwefelsäurebildung sey, und welchen auch Herr Professor *Mitscherlich* in der im vorigen Hefte mitgetheilten Stelle seines trefflichen Werkes hervorgehoben hat, ist der: daſs durch eine verhältniſsmäſsig geringe Menge Stickstoffoxyd eine groſse Menge schwefeliger Säure in Schwefelsäure verwandelt werden könne. Denn das Verhältniſs von 2,96 Stick-

stoffoxyd auf 199,42 schwefelige Säure, läfst in der That kaum eine andere Ansicht zu, als die, welche Herr Prof. *Mitscherlich* aufstellt, und der zu Folge die Möglichkeit gegeben ist, vermittelst einer bestimmten Menge Stickoxyds eine unendliche Menge schwefeliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, wenn es sonst nur möglich wäre, die Entstehung von Salpetersäure ganz und gar zu verhindern. Die Bildung der Krystalle, deren Entstehung, wie aus *Gaultier de Claubry's* Versuchen hervorgeht, Ausscheidung von Stickgas zur Folge hat, setzt dagegen eine bedeutendere Consumtion von Stickoxyd voraus, und läfst sich schwerlich mit jener Erfahrung vereinigen. Eine genaue Erörterung der Umstände, unten welchen jene Stickgasentwickelung stattfindet, verbunden mit einer quantitativen Bestimmung derselben, bleibt also immer noch wünschenswerth, und scheint fast das einzige Mittel zur gnügenden Aufklärung dieses wichtigen Gegenstandes zu seyn. Jedenfalls erscheint die *wirkliche* Bildung der krystallinischen Substanz zwar als ein zufälliges, keineswegs günstiges Ereignifs, bei der Schwefelsäure-Erzeugung; aber dieselben Kräfte, denen diese Verbindung ihre Entstehung verdankt, scheinen auf der andern Seite dennoch in Rechnung gebracht werden zu müssen, um diesen merkwürdigen Procefs zu erklären, und die scheinbare Anomalie der Verwandtschaft, welche dabei so auffallend hervortritt, findet wohl ihre Erklärung in der disponirend wirkenden Verwandtschaft zwischen Schwefel- und salpeteriger Säure.

---

2. *Die Hydrate der Schwefelsäure*, vom Professor *Mitscherlich*.*)

Man kann die Schwefelsäure sowohl wasserfrei, als in drei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden erhalten; die wasserfreie Säure und das erste Hydrat gewinnt man aus dem Nordhäuser Vitriolöl. Das zweite Hydrat ist die sogenannte englische Schwefelsäure; setzt man zu dieser mehr Wasser hinzu, so erhält man das dritte Hydrat. Die englische Schwefelsäure und das Nordhäuser Vitriolöl sind allgemein im Handel verbreitet.

Das Nordhäuser Vitriolöl besteht aus einer Auflösung des ersten Hydrats in dem zweiten; setzt man es einer Temperatur von 0° aus, so krystallisirt das erste Hydrat heraus; erwärmt man dieses Hydrat, so zerlegt es sich in das zweite Hydrat und in wasserfreie Schwefelsäure. Dieselben Producte giebt natürlich das Nordhäuser Vitriolöl bei derselben Behandlung. Die wasserfreie Schwefelsäure gewinnt man, wenn Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte, welche man in ein Sandbad stellt, langsam erwärmt wird, um die übergehenden Dämpfe in einer Flasche, welche man kalt erhält und nachher mit einem gut eingeriebenen Stöpsel verschliefsen kann, verdichtet werden; will man nur eine kleine Quantität darstellen, so kann man diese Operation über einer Spirituslampe vornehmen. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine krystallinische, asbestähnliche, zähe Masse, welche man zwischen den trockenen Fingern wie Wachs kneten kann; bei 18°

---

*) Auszug aus dessen *Lehrbuch der Chemie* S. 354—357.

ist ihr spec. Gewicht 1,97; etwas über 30° kocht sie; will man sie schmelzen, so mufs man sie in warmen Sand von etwa 25° stellen; erwärmt man sie zu rasch, so nimmt sie schnell Gasform an und kann eine Explosion bewirken. Das Gas der wasserfreien Schwefelsäure ist farblos, was man bei der Destillation sehr gut beobachten kann. Reine Kalkerde oder Baryterde glühen, wenn sie im Gase der Säure erhitzt werden, und zeigen dieselben Verbrennungserscheinungen, welche bei der Verbrennung einfacher Körper stattfinden.

Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser geschieht unter Entwickelung von viel Wärme; wirft man ein Wenig von der Säure in Wasser, so entsteht ein ähnliches Geräusch, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird; nimmt man nur so viel Wasser als nöthig ist, um das zweite Hydrat zu bilden, so entsteht bei gröfseren Quantitäten, z. B. wenn man eine Drachme Säure genommen hat, eine Feuererscheinung und eine Explosion, wodurch die Gefäfse, worin man die Mischung macht, zertrümmert werden. Das Rauchen der wasserfreien Säure an der Luft beruht darauf, dafs sie, indem sie sich verflüchtigt und mit dem Wasser der Luft verbindet, ein Hydrat bildet, welches erst bei 326° kocht, also viel weniger flüchtig ist, als die wasserfreie Säure; aus demselben Grunde bilden sich auch im Anfange der Destillation der wasserfreien Säure aus dem Nordhäuser Vitriolöl im Retortenhalse und in der Vorlage weifse Dämpfe, welche nachher verschwinden. Das erste Hydrat kann man nur schwierig rein vom zweiten Hydrat erhalten; man erreicht dieses

nur durch öfteres Schmelzen der gebildeten Krystalle und Abgiefsen der nicht krystallisirten Flüssigkeit, oder wenn man bei Bereitung der Säure aus dem Eisenvitriole, welche ich gleich anführen werde, eine neue Vorlage anlegt, und nun die concentrirteste Säure übergeht. Man erhält das erste Hydrat im ersten Fall in Krystallen mit schön ausgebildeten Flächen, im letzten Fall als eine feste krystallinische Masse, welche, wenn darin kein zweites Hydrat enthalten ist, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre fest bleibt. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zum Sauerstoffe der Säure im ersten Hydrate, nach einer damit angestellten Untersuchung, wie 1 : 6.

Zieht die wasserfreie Säure oder das erste Hydrat Wasser aus der Luft an, oder werden sie damit versetzt: so kann man durch Erwärmen nur so viel Wasser wieder abscheiden, bis das zweite Hydrat, die sogenannte englische oder gewöhnliche Schwefelsäure, entsteht, welche bei 326° kocht. Dieses Hydrat enthält so viel Wasser, dafs der Sauerstoff des Wassers zu dem der Schwefelsäure sich wie 1 : 3 verhält; man kann dieses Wasser nur durch eine stärkere Basis austreiben. Setzt man eine gewogene Quantität Schwefelsäure zu einer gewogenen Quantität geschmolzenen Bleioxydes, wovon man einen Ueberschufs anwendet, so wird das Wasser ausgetrieben, und durch Abwägen des erhitzten schwefelsauren Bleioxydes findet man, dafs das fortgegangene Wasser $18\frac{1}{2}$ pCt. von der Schwefelsäure betrug. Dieses Hydrat wird bei — 34° fest und hat ein spec. Gewicht von 1,85. Setzt man zu diesem Hydrat noch eben so viel Wasser hinzu, als es enthält, so bilden sich in dieser Flüssigkeit, wenn man

sie bis 0° erkalten läfst, grofse Krystalle, welche bei 4° schmelzen, ein spec. Gewicht von 1,78 haben, und in denen der Sauerstoff des Wassers, nach einer damit angestellten Untersuchung, sich zum Sauerstoffe der Säure wie 2 : 3 verhält.

Setzt man Wasser zum zweiten Hydrat hinzu, so entsteht bei der chemischen Verbindung der Schwefelsäure und des Wassers eine so hohe Temperatur, dafs durch unvorsichtiges Hineingiefsen eine Explosion erfolgen kann; ohne Gefahr kann man Schwefelsäure zum Wasser hinzusetzen, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung bringt, und die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiefst.

Wenn man Schwefelsäure und Wasser mit einander mischt, so findet eine Verdichtung Statt; z. B. gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser, welche man nach der Mischung wieder bis zu ihrer vorigen Temperatur erkalten läfst, ziehen sich um $\frac{29}{1000}$ zusammen, so dafs also aus 100 Theilen ungefähr 97 Theile dem Mafse nach entstanden sind. Je weniger Wasser zur Schwefelsäure hinzugesetzt wird, um so gröfser ist die Verdichtung, ohne jedoch einem bestimmten Gesetze zu folgen, so dafs man durch Versuche hat ermitteln müssen, wie viel Schwefelsäure in einer verdünnten Schwefelsäure von einem bestimmten specifischen Gewicht enthalten ist, indem man nämlich zu einer gewogenen Menge Schwefelsäure gewogene Quantitäten Wasser hinzusetzte, und das specifische Gewicht der erhaltenen Flüssigkeiten bestimmte. Die Tabelle, welche man nach diesen Versuchen entworfen hat, will ich am Ende

des Lehrbuchs anführen, zugleich mit einer Tabelle über den Kochpunct der verdünnten Schwefelsäure nach ihrem Wassergehalte. Die Verdichtung nämlich, welche bei den ersten Quantitäten Wasser, die man zur Schwefelsäure hinzusetzt, Statt findet, ist so bedeutend, daſs es schwer ist, aus dem specifischen Gewichte genau auf den Gehalt einer Säure zu schlieſsen, deren spec. Gew. zwischen 1,85 und 1,78 liegt; der Kochpunct dagegen verändert sich mit dem Wassergehalte so bedeutend, daſs die Säure von 1,78 spec. Gew. bei 224° kocht, also bei einer um 102° niedrigern Temperatur, als die Säure von 1,85.

Die Temperatur, wobei die Schwefelsäure kocht, steigt beim Concentriren derselben allmälig, so wie das Wasser verdampft. Es finden keine Sprünge Statt, welches eintreten müſste, wenn chemische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen aufgehoben würden, so daſs daraus zu folgen scheint, daſs die chemische Verbindung zwischen der Schwefelsäure und dem Wasser, welches beim Concentriren entweicht, schon früher aufgehoben worden sey, und daſs es nur durch die auflösende Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten werde; so wie die Verwandtschaft zwischen Kochsalz und Wasser schon bei 0° aufgehört hat, das Kochsalz aber dennoch den Kochpunct des Wassers, worin es bis zur Stätigung aufgelöst ist, um 9° erhöht.

Bei einer starken Rothglühhitze zerlegt sich die Schwefelsäure in Sauerstoff und schwefelichtsaures Gas, wenn z. B. die Dämpfe derselben durch ein glühendes Porzellanrohr getrieben werden.

3. *Ueber die unterschwefelige Säure,*

von

*Demselben.**)

Kocht man eine Auflösung von krystallisirtem schwefelichtsauren Natron, oder von einem andern schwefelichtsauren Salze, so lange mit einem Ueberschusse von Schwefel ein, bis dieser schmilzt, so hat sich die schwefelichte Säure, indem sie Schwefel aufnahm, in eine neue Säure umgeändert, in die unterschwefelichte Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erdarten die Pflanzenfarben nicht verändern; das unterschwefelichtsaure Natron erhält man leicht krystallisirt, wenn man die mit Schwefel eingedampfte Auflösung des schwefelichtsauren Natrons in etwas Wasser auflöst und krystallisiren läfst. Die unterschwefelichte Säure kann nicht aus ihren Verbindungen, ohne dafs sie sich zersetzt, getrennt werden; setzt man eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, zu einem unterschwefelichtsauren Salze hinzu, so bleibt zwar die Auflösung einige Augenblicke klar, gleich nachher aber trübt sie sich, Schwefel setzt sich ab und schwefelichte Säure entweicht, die man sogleich durch den Geruch erkennt. Von der Kohlensäure und schwefelichten Säure werden die unterschwefelichtsauren Salze nicht zersetzt.

Die unterschwefelichte Säure bildet sich bei verschiedenen Gelegenheiten in einer so interessanten Weise, dafs ich die wichtigsten Erscheinungen, welche dabei stattfinden, anführen werde.

Legt man ein Stückchen Zink in wässerige schwefelichte Säure, so löst es sich darin auf, ohne dafs

*) A. a. O. S. 377—379.

eine Gasentwickelung stattfindet. Setzt man zu dieser Auflösung Salzsäure hinzu, so scheidet sich Schwefel aus; es hatte sich also unterschwefelichtsaures Zinkoxyd gebildet. Dampft man die Auflösung ein, so erhält man Krystalle von schwefelichtsaurem Zinkoxyd, welches in schwefelichter Säure gelöst war, und das unterschwefelichtsaure Zinkoxyd bleibt in der Auflösung zurück; es bildet sich also bei der Auflösung des Zinks unterschwefelichtsaures und schwefelichtsaures Zinkoxyd, und zwar in einem Verhältnifse, dafs in jedem der beiden Salze gleich viel Zinkoxyd enthalten ist.

			Sauerstoff.
100 Zink	= 137,07 unterschwefelichts. Zinkoxyd	= 62,4 Zinkoxyd	mit 12,4
		74,67 unterschwefelichte Säure	mit 24,8
149,2 schwefelichte Säure mit Sauerstoff 74,55	112,13 schwefelichts. Zinkoxyd	= 62,4 Zinkoxyd	mit 12,4
		49,73 schwefelichte Säure	mit 24,8

Setzt man eine Auflösung von Schwefelnatrium, Schwefelkalium, Schwefelbaryum und Schwefelstrontium der freien Luft aus, so verbinden sie sich mit dem Sauerstoffe derselben, der Schwefel bildet unterschwefelichte Säure, und die Metalle oxydiren sich; die Hälfte des Oxydes verbindet sich mit der unterschwefelichten Säure zu einem neutralen Salz, und die andere, welche im Beginne frei in der Auflösung sich befindet, zieht nach und nach Kohlensäure aus der Luft an, und verwandelt sich in ein kohlensaures Salz.

Wird Kali, Natron, Lithion, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit überflüssigem Schwefel gekocht, so findet eine Zersetzung Statt. Das Metalloxyd zerfällt in drei Theile; zwei Theile davon geben Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Schwefel zu unterschwefelichter Säure verbindet, die sich mit dem drit-

ten Antheile zu einem neutralen Salze vereinigt, und das Metall verbindet sich mit dem Schwefel zur höchsten Schwefelungsstufe. Beim Kalium sind in dieser fünfmal so viel Schwefel enthalten als in der niedrigsten Schwefelungsstufe, welche dem Oxyd entspricht.

100 Schwef.	49,414 unterschwefelichts. Kali =	24,944 unterschwefelichte Säure	=	16,666 Schwef.	8,278 Sauerst.
		24,47 Kali	=	20,331 Kalium	4,139 Sauerst.
73,42 Kali	123,995 Schwefelkalium =	40,662 Kalium			
		83,333 Schwefel			

Hat die atmosphärische Luft zu einer Auflösung dieser Verbindungen in Wasser freien Zutritt, so setzt sich Schwefel ab, und die Auflösung enthält zuletzt nur ein unterschwefelichtsaures Salz; läfst man schwefelichte Säure durch eine Auflösung dieser Verbindung streichen, so wird sie so lange absorbirt, bis das Schwefelmetall in ein unterschwefelichtsaures Salz umgeändert ist.

Die unterschwefelichtsauren Salze sind fast alle leicht in Wasser löslich, nur die unterschwefelichtsaure Baryterde ist wenig darin löslich. Das unterschwefelichtsaure Kali verbindet sich mit vielen unterschwefelichtsauren Salzen zu Doppelsalzen, z. B. mit dem unterschwefelichtsauren Silberoxyd. Für sich wird unterschwefelichtsaures Silberoxyd, besondert wenn es ein wenig erwärmt wird, in Schwefelsäure und Schwefelsilber zerlegt; einige andere Metallsalze erleiden eine ähnliche Zersetzung.

---

4. *Untersuchungen über das Knallgold,*

von

J. Dumas. *)

Die bemerkenswerthesten Eigenschaften des Knallgoldes wurden bereits vor langer Zeit von *Basilius Valentinus* erkannt und bekannt gemacht; wenn man nun bedenkt, daſs seit dieser Zeit fast alle Chemiker sich theils mit der Untersuchung dieser Verbindung, theils mit dem Studium ähnlicher Substanzen beschäftigt haben: so wundert man sich gewiſs nicht mit Unrecht, daſs die Zusammensetzung des Knallgoldes noch nicht erkannt sey. Man hat über die Natur des Knallgoldes und der ihm analogen Körper zwei abweichende Hypothesen aufgestellt.

Nach der ersten und ältesten Hypothese, von *Lavoisier's* Zeit ausgehend, denn weiter zurückzugehen würde unnütz seyn, nahm man an, daſs das Knallgold aus Ammoniak und Goldoxyd zusammengesetzt sey. Seine explodirenden Eigenschaften erklären sich diesem zufolge leicht aus der zwischen dem Gold und dem Sauerstoff herrschenden geringen Anziehung, und

*) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XLIV. S. 167 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.* — Diese interessante Arbeit, welche seit langer Zeit schon zur Mittheilung in diesem Jahrbuche bereit lag, aus Mangel an Raum aber bis jetzt zurückgehalten werden muſste, verdient, abgesehen von den Einwendungen, die sich gegen Einzelnheiten füglich erheben lassen, im Ganzen gewiſs auch einige Berücksichtigung bei den neuen wichtigen Entdeckungen über die merkwürdige Umwandelung mehrerer stickstoffhaltiger Substanzen, welche sämmtlich unter andern auch darauf hindeuten, daſs die Stickstoff- und ähnlich auch die Kohlenstoffverbindungen allerdings manche wohl zu beachtende Vergleichungspuncte mit den Chlor- u. s. w. Verbindungen, oder den sogenannten Haloidsalzen, wie auch nicht minder mit den Schwefelsalzen darbieten. *D. H.*

der mächtigen Affinität des Sauerstoffes zum Wasserstoffe. Man nimmt an, daſs der Sauerstoff des Goldes und der Wasserstoff des Ammoniaks sich zur Bildung von Wasser vereinigen, und daſs der Stickstoff und das Gold zu gleicher Zeit frei werden. Die schnelle Ausdehnung des Wasserdampfes und des Stickgases geben für die verpuffende Eigenschaft des Knallgoldes eine hinlängliche Erklärung. Die Wasserbildung, welche eben, als so leicht in einer solchen Zusammensetzung vor sich gehend, angenommen wurde, erschien einigen Chemikern so unumgänglich bedingt, daſs sie durchaus nicht für möglich hielten, daſs die Elemente des Wassers zu den Bestandtheilen das Knallgoldes gehören könnten. Sie hielten dafür, daſs in dem Augenblicke, wo das Goldoxyd und das Ammoniak in Berührung kommen, sich das Wasser sogleich aus dem Sauerstoffe des Oxyds und dem Wasserstoffe des Ammoniaks bilde, und das Knallgold demnach eine Verbindung aus Stickstoff und Gold, ein wahres Goldazotür sey. Bei dieser Ansicht ist auch Herr *Sérullas*, mit Rücksicht auf andere analoge Substanzen, in einer neuerlich erschienenen sehr gründlichen Abhandlung stehen geblieben.*) Ich habe bereits seit längerer Zeit in meinen öffentlichen chemischen Vorlesungen eine Meinung über die Natur dieses Körpers vorgetragen, welche von der vorhergehenden abweicht.

Es herrscht gegenwärtig kein Zweifel mehr darüber, daſs durch Verbindung der Metalle mit den nicht metallischen Körpern zusammengesetzte Körper gebildet werden, welche die Eigenschaft besitzen,

*) Vgl. Jahrb. B. XXVIII. S. 245. ff.

sich gegen einander wie Basen und Säuren zu verhalten. Wenn man nun diese Ansicht auch auf das Knallgold anzuwenden sucht, so wird man in der That durch eine klare, nicht im geringsten zweideutige Analogie ebenfalls dahin geführt; nämlich durch das von *Gay-Lussac* und *Thénard* entdeckte ammoniakalische Kaliumazotür (*azoture ammoniacal de potassium*). Gegenwärtig kann man in dieser Verbindung nichts Anders als ein Doppelazotür von Kalium und Wasserstoff erkennen, worin das Kaliumazotür die Rolle der Säure gegen das Wasserstoffazotür spielt.**)

Diese Verbindung ist dem wasserstoffschwefeligen Schwefelkalium sehr ähnlich, welches ebenfalls ein Doppelsulphurid von Wasserstoff und Kalium ist, und aufserdem noch mehreren anderen ähnlichen Zusammensetzungen, welche gegenwärtig genau bekannt sind.

Weil es nun ein Doppelazotür von Kalium und Wasserstoff giebt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Goldazotür sich als Säure verhalte, und dafs es in dieser Beziehung fähig sey, sich mit dem Ammoniak zu verbinden und ebenfalls ein ammoniakalisches Azotür zu bilden.

Indem man daher die Meinung derjenigen Chemiker theilt, welche angenommen haben, dafs das Ammoniak und das Goldoxyd in der Weise aufeinander wirken, dafs sich dabei Goldazotür und Wasser bildet: so wird man auf eine wichtige Modification geleitet, die in der Annahme besteht, dafs das erzeugte Goldazotür sich mit dem Ammoniak selbst verbinde.

**) Man sollte glauben, umgekehrt, spiele das Wasserstoffazotür die Rolle der Säure gegen das Kaliumazotür.
Schw. - Sdl.

Wir haben demnach drei Hypothesen über die Natur des Knallgoldes. Die erste, zugleich mit der *Lavoisier*'schen Lehre entstanden, betrachtet dasselbe als ein Ammoniür, d. h. als eine Verbindung von Ammoniak mit Goldoxyd. Die zweite entstand, nachdem die Theorie der Wasserstoffsäuren bekannt geworden war, und die Analogie zwischen dem Ammoniak und diesen Säuren, in Hinsicht auf deren chemische Zusammensetzung in die Augen fiel. Man erkannte in dem Knallgold ein Azotür, gleich wie man in dem, aus der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Goldoxyd, entstandenem Product ein Chlorür erkannt hatte. Die dritte endlich, sich an die grofse Analogie anschliefsend, welche die heutige Chemie zwischen den Oxyden und allen Verbindungen von Metallen mit nicht metallischen Körpern erkennt, konnte nur in dem gegenwärtigen Zeitpunct entstehen. Sie betrachtet das Knallgold als einen den Salzen analogen Körper, worin das Goldazotür die Rolle der Säure und das Ammoniak die Rolle der Basis spielt.

Um zu einer einfachen Lösung dieses interessanten Punctes zu gelangen, konnte ich mich nicht mit blosen Prüfungen durch Reagentien begnügen. Eine vollständige Analyse war nothwendig. Denn in der That, das einfache Azotür und das amoniakalische Azotür werden sich gegen die verschiedenen Agentien ziemlich gleich verhalten, und dieselben Producte erzeugen, wenn gleich ihre innere Zusammensetzung sehr verschieden ist.

Ich untersushte zuerst das mittelst Zersetzungen von Goldchlorid durch überschüssiges Ammoniak be-

reitete Knallgold. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt oder durch Decantation gewaschen und mit der gröfsten Sorgfalt im Wasserbade bei + 100° getrocknet.

Ich habe mich überzeugt, dafs, wenn man das Knallgold schnell bis zu 143° erhitzt, es jederzeit mit seiner gewöhnlichen Heftigkeit detonirt. Ich habe versucht, die Producte der Operation zu sammeln. Das Knallgold mit fein gepulverter Kieselerde gemengt, und langsam in einer Glasröhre erhitzt, zersetzt sich mit Decrepitation und oft auch mit einer Explosion, welche den Apparat zertrümmert und wobei man einer grofsen Gefahr ausgesetzt seyn würde, wenn man nicht alle in solchen Fällen übliche Vorsichtsmafsregeln anwendete.

Ich habe auf diese Weise niemals mit solchen Mengen operiren können, welche fähig gewesen wären, ein bestimmtes Resultat zu liefern.

Mit eben so wenig günstigem Erfolge habe ich versucht, eine von *Bergmann* gemachte Beobachtung, welche darum nicht weniger richtig ist, in Anwendung zu bringen. Nach diesem berühmten Chemiker, dem wir bis jetzt die beste Arbeit über das Knallgold verdanken, würde es hinreichen, diesen Körper längere Zeit hindurch der Einwirkung der Wärme auszusetzen, um ihm seine detonirende Eigenschaft zu rauben. Wenn man das Knallgold einige Stunden hindurch der Temperatur von 100° aussetzt, so wird es so detonirend, dafs man es kaum berühren darf. Seine Zusammensetzung ist verändert, aber ich habe es in diesem Zustande bis jetzt noch nicht analysiren können. Wenn man es einer höheren Tem-

peratur aussetzt, so verhält es sich ganz wie *Bergmann* bemerkte. Es ist gewiſs, daſs, wenn man das Knallgold einige Stunden hindurch bis zu + 130° erwärmt, hierauf währeud eines gleichen Zeitraums die Temperatur bis 140° erhöht, man die Erhitzung alsdann, ohne daſs es detonirt bis zu 150 und 160° steigern kann. Indem man in dieser Weise die Wirkung der Wärme bei jedem Temperaturabstande, dem man das Knallgold unterwirft, verlängert, so gelangt man dahin, es bis zum Rothglühen erhitzen zu können, ohne daſs eine Explosion erfolgt; zuletzt bleibt endlich nur metallisches Gold zurück.

Wenn man die sich entwickelnden Producte sammeln könnte, so lieſse sich wohl dieses Verhalten des Knallgoldes Behufs der Analyse desselben benützen. Da das Gold aber ein sehr groſses Atomgewicht besitzt, dasjenige der anderen Substanzen, welche im Knallgold existiren können, hingegen sehr klein ist: so wäre es erforderlich, um ein genaues Resultat zu erhalten, mit einer ziemlich bedeutenden Menge dieses Körpers zu operiren. Derselbe Versuch aber, welcher mit einigen Milligrammen leicht ausgeführt werden kann, ist mit einigen Decigrammen sehr gefährlich. Furchtbare Explosionen finden Statt, und die beständige Sorgfalt, welche der Apparat zur Unterhaltung der bestimmten Temperatur erfordert, macht diese Versuche viel gefährlicher als rathsam ist. Betrachtet man das Knallgold als ein Ammoniür oder als ein Azotür, so ist nur allein von der Einwirkung des Chlors eine vollständige und anwendbare Analyse zu hoffen; aber indem ich dasselbe als ein ammoniakalisches Goldazotür betrachtete, hoffte ich mittelst

der leicht reducirbaren Oxyde die Analyse ausführen zu können.

Ermuthigt durch den guten Erfolg, womit die Herrn *Gay-Lussac* und *Liebig* das Kupferoxyd zur Analyse des Knallsilbers angewandt hatten, bereitete ich mir eine Mischung von Knallgold und Kupferoxyd, und fand zu meiner Befriedigung, daſs die Zersetzung im Feuer ohne alle Explosion vor sich ging. Wenn die Substanzen gut und innig gemischt worden sind, so verhalten sie sich im Feuer wie eine Mischung aus Kupferoxyd und jedweder andern organischen Substanz. Wenn die Mischung weniger genau bereitet worden ist, so geschieht die Zersetzung des Knallgoldes unter Verknisterung, ohne jedoch im mindesten den Gang der Versuche zu stören,

Es ist mir bei Anwendung dieses Verfahrens niemals eine Explosion vorgekommen, weder beim Mischen der Substanzen, noch während der Erhitzung.

Ich war demnach im Stande die Analyse des Knallgoldes so vorzunehmen, als ob es eine thierische Substanz gewesen wäre. Zu diesem Behufe habe ich nun Knallgold mit dem Zwanzig- oder Dreiſsigfachen seines Gewichtes Kupferoxyd gemischt, und die Mischung in eine Glasröhre gethan. Diese Röhre wurde im ersten Versuche vollends mit Kupferfeile angefüllt, in der Folge habe ich es aber unterlassen. Es bildet sich keine bemerkbare Menge Stikstoffoxyd. Die Anwendung des Kupfers macht die unbequeme Maſsregel nöthig, daſs, um dessen Oxydation und das damit verbundene Verschwinden einer kleiner Quantität von dem Sauerstoffe der in den Röhren enthaltenen Luft zu verhindern, der Apparat mit

Kohlensäure angefüllt werden mufs. Dieser Anlafs zum Irrthume könnte im gegenwärtigen Falle, der geringen Menge des erhaltenen Gases wegen, nicht unberücksichtigt gelassen werden. Nachdem das reine Oxyd bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt worden war, wurde die Temperatur der Mischung nach und nach bis zum hellen Rothglühen gesteigert. Das Gas wurde in dem Apparat aufgefangen, welches man gewöhnlich zu den Analysen der organischen Substanzen anwendet.

Wenn die Mischung nicht genau war, so finden kleine Explosionen oder vielmehr Decrepitationen Statt. In diesem Fall entwickelt sich Ammoniakgas, und zwar öfters in einer Quantität, welche leicht zu Fehlern führen kann.

Die Versuche des Hrn. *Despretz* über die Reaction, welche das Ammoniak auf das Kupfer ausübt, beweisen, dafs ein Kupferazotür bei ziemlich hoher Temperatur bestehen kann. In den Glasröhren kann man nur eine so beschränkte Temperatur anwenden, dafs es wohl der Fall seyn könnte, dafs das Ammoniak sich, durch Reaction auf das Kupferoxyd, in Wasser und Azotür verwandelt habe. Ich habe versucht diesen Zweifel zu heben, und mich vor diesem Anlasse zum Irrthume zu bewahren.

Zu diesem Behufe habe ich statt des Kupferoxydes sehr reines Massicot genommen. Dieses Massicot war durch Calcination aus krystallisirtem essigsaurem Blei bereitet worden, und enthielt in Folge dessen, stets bald mehr, bald weniger metallisches Blei, dessen Gegenwart in keiner Art den Versuch stören kann.

Ich wage es nicht, mich ganz bestimmt über diesen Punct auszusprechen, aber ich darf sagen, dafs das Massicot mir stets etwas mehr Gas geliefert hat, als das Kupferoxyd, und dafs die Mengen gleichmäfsiger ausfielen, als in den anderen Versuchen.

Im Uebrigen haben mir 100 Theile Knallgold 9, 7 und 9, 9 geliefert, Stickstoff, welches dem Maximum von dem, was ich mittelst Kupferoxyds erhielt, entspricht.

Wenn man sich des Massicots bedient, mufs man wohl auf dessen etwaigen Gehalt an Kohlensäure achten, welche sich während der Zersetzung entbinden würde. In dieser Hinsicht genügt es, unter der zum Auffangen des Gases bestimmten Glocke eine Auflösung von kaustischem Kali zu stellen, wodurch die Kohlensäure in dem Mafs, als sie sich entbindet, absorbirt wird. Die gebildeten Gase werden erst nach Verlauf einiger Stunden, oder vielmehr wenn ihr Volum stabil geworden ist, gemessen.

Um die Gase stets in einem gleichmäfsig mit Wasserdampf gesättigtem Zustande zu erhalten, hängt man in den obern Theil der Röhre, welche zur Leitung derselben unter die Glocke dient, einen genäfsten Papier- oder Leinwand-Streifen. Weil nämlich die Tension der alkalischen Lösung geringer ist, als die des reinen Wassers, so könnten wohl ohne diese Vorsicht einige Irrthümer entstehen.

Bei der Analyse der stickstoffhaltigen organischen Substanzen kann dieses Verfahren ein nützliches Mittel abgeben, um den Stickstoffgehalt einer Substanz unabhängig von dem der Kohlensäure zu bestimmen. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, es

in Anwendung zu bringen, aber ich bin überzeugt, dafs es sehr genaue Resultate liefern würde.

Von 100 Theilen Knallgold, welches wenig gewaschen und ohne Anwendung von Wärme im leeren Raume getrocknet worden war, habe ich 9,5 bis 9,8 Stickstoff erhalten.

Da ich im Verlaufe dieser Versuche vielfache Gelegenheit hatte, das Knallgold zu bereiten, erstaunte ich über die Schwierigkeit, womit dessen Auswaschung verbunden ist. Um Gewifsheit zu erhalten, ob das Chlor einen Bestandtheil dieser Zusammensetzung ausmache, habe ich Knallgold untersucht, dessen Abwaschwasser noch die Silbersolution trübte, obgleich das Auswaschen einer Menge von 2 bis 3 Decigrammen drei Tage lang mit Anwendung von siedendem Wasser fortgesetzt worden war. Ich erhielt in diesem Falle 9,0 bis 9,5 Stickstoff; das angewandte Kupfer- oder Bleioxyd hatten 0,02 bis 0,03 an Chlor zurückgehalten, woraus hervorgeht, dafs es nicht als chlorwasserstoffsaures Ammoniak darin enthalten ist. Ich habe mir kein Knallgold verschaffen können, welches weniger als 8 Procente Stickstoff geliefert hätte, obgleich ich mit 2 oder 3 Decigrammen gearbeitet habe, welche mehrere Tage hintereinander mit siedendem Wasser gewaschen worden waren und deren Abwaschwasser kaum noch die Silbersolution trübten.

Um die Menge des Goldes zu finden, habe ich ein eben so einfaches als genaues Verfahren befolgt, welches darin besteht, dafs man das Knallgold mit seinem zehnfachen Gewichte Schwefelblumen mischt

und nach und nach erhitzt. Wenn die Temperatur 150° erreicht hat, so schwillt die Masse auf; es entwickeln sich Gase und der Schwefeldunst entzündet sich. Sobald der Schwefel verschwunden ist, vermehrt man die Hitze bis zum Rothglühen, worauf metallisches Gold im Rückstande bleibt.

Es wurden auf diese Art, nach Abzug des von dem Schwefel herrührenden Rückstandes, welcher nur 2 Milligrm. betrug, ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. 100 Theile Knallgold gaben 73 bis 74 Theile metallisches Gold. *Proust* hatte mittelst des Schwefelwasserstoffs 73 metallisches Gold aus 100 Knallgold erhalten.

Um den Wasserstoffgehalt zu finden, wurde das Knallgold mit Kupferoxyd zersetzt. Die Mischung war in einer Röhre enthalten, welche nach der Füllung gewogen wurde, um den Verlust nach dem Verbrennen zu bestimmen. Von 0,100 Theilen Knallgold betrug dieser Verlust 0,036 bis 0,039. Dieser Verlust rührt einerseits vom Stickstoff, anderseits vom Wasser her, welches man ohne Zweifel erhält, und von einem Theile Sauerstoff aus dem Kupferoxyd; denn es wurde in allen Versuchen eine sehr bemerkliche Menge Oxyd reducirt.

Zur Bestimmung des Chlors wurde das nach der Analyse zurückgebliebene Kupferoxyd mit kohlensaurem Natrum behandelt. 0,100 Knallgold lieferten 0,018 Chlorsilber = 0,0045 Chlor.

Es wurden demnach durch diese Proceduren von 100 Theilen Knallgold erhalten:

Metallisches Gold	„	„	„	73,0
Stickstoff	„	„	„	„	9,88
Chlor	„	„	„	„	4,50
					87,38

Diese Resultate müssen nach folgenden Grundsätzen berichtigt werden. Das Goldchlorid mufs durch Einwirkung auf das Ammoniak, ein aus 1 At. Gold und 1 At. Stickstoff bestehendes Goldazotür liefern. In der That ist

1 At. Goldchlorür = 1 At. Gold + 3 At. Chlor,
1 At. Ammoniak = 1 At. Azot + 3 At. Wasserstoff,

was, wie man sieht, Chlorwasserstoffsäure und Goldazotür liefern würde.

Aber 73 : 9,88 : : 1243 : 170, d. h., wie 1 Atom Gold zu 1 Atom Stickstoff. Es sind daher in 1 Atom Knallgold 2 Atome Stickstoff auf 1 At. Gold enthalten. Da das Chlor nur in dem Verhältnisse vorhanden ist, um auf jedem Goldatom ein einziges Atom Azot in Freiheit zu setzen, so mufs man annehmen, dafs der übrige Stickstoff sich darin im Zustande von Ammoniak befinde.

Diese Folgerung wird vollkommen durch die mittelst der Oxyde angestellte Analyse bestätigt; denn es wird jederzeit eine bemerkliche Menge des angewandten Oxyds reducirt. Aufserdem dient auch noch die Entweichung von Ammoniak, in den Fällen, wo sich die Substanz mit Explosion zersetzt, zur Bestätigung derselben.

Diesem zufolge würde das Knallgold gebildet seyn aus

Gold im metallischem Zustande				—	73,0
Azot	„	„	„	„ —	5,0
Ammoniak	„	„	„	„ —	6,0
Chlor	„	„	„	„	4,5
Wasser	„	„	„	„	11,5
					100,0

welches anzeigt, daſs man von 0,100 Knallgold 0,02 Wasser hätte erhalten sollen, während die wirklich erhaltene Menge 0,026 betrug. Dieser Unterschied ist wenig auffallend; ich habe mehrere Versuche gemacht, um die Wassermenge auf eine directe Weise zu bestimmen. Mittelst Chlorcalcium's aufgefangen betrug sie von 0,100 Knallgold 0,018. Die Zusammensetzung stimmt mit derjenigen, welche sich aus folgender Formel ziehen läst:

$$(Au^4 Az^4 + Az^4 H^{12}) + (Au^2 Ch^2 + Az^4 H^{18}) + O^9 H^{18}$$

denn

						gefunden
6 At.	Gold	„	„	= 7458	= 73,6	73,0
12 —	Azot	„	„	= 1062	= 10,4	9,88
2 —	Chlor	„	„	= 442	= 4,3	4,50
42 —	Wasserstoff	„		= 263	= 2,6	2,20
9 —	Sauerstoff	„		= 900	= 9,1	10,42
				10125	100,0	100,0

Demnach würden 100 Theile Gold 135 Knallgold liefern. Nach *Scheele* und einigen Andern liefern 100 Theile Gold 153 Knallgold. Ich habe diesen Versuch nicht wiederholt, da er kein richtiges Resultat liefern kann, denn die ersten Waschungen sind immer gefärbt.

Wenn ich mich nicht irre, so hatte schon *Scheele* bemerkt, daſs das Knallgold mehr Ammoniak enthalte, als zur Reduction des Goldes erforderlich sey; die Stelle, wo dieser berühmte Chemiker diesen Umstand erwähnt, habe ich nicht wieder auffinden können.*)

Es geht aus den vorhergehenden Resultaten hervor, daſs das gewöhnliche Knallgold eine Verbindung

*) *Scheele*, Phys. und Chem. Werke, übers. von *Hermbstaedt* (*Th.* 1. *S.* 198.)

von 2 At. ammoniakalischen Goldazotür's und 1 At. ammoniakalischen Goldsubchlorür's ist, welche soviel Wasser enthält, als erforderlich ist, den Stickstoff in Ammoniak und das Gold in Oxyd zu verwandeln.*)

Wenn man diese Verbindung eine lange Zeit hindurch mit siedendem Wasser wäscht, so wird das ammoniakalische Chlorür zerstört, und das Chlor verwandelt sich in chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Es bleibt dann ein ammoniakalisches Subazotür, wie folgende Formel beweist:

Ammoniakalisches Subchlorür $= Au^6 Ch^6 + Az^{12} H^6$
Chlorwasserstoffsaures Ammoniak $= H^6 \; Ch^6 + Az^8 \; H^{24}$
Ammoniakalisches Subazotür „ $= Au^6 Az^2 + Az^2 \; H^6$

Dieser Umstand erklärt, warum durch lang fortgesetzte Waschungen das Verhältnifs des Azots im Knallgolde veringert wird. Aber die Wirkung dieser Waschungen ist niemals vollständig, und es bleibt immer Chlor im Rückstande.

Obgleich das Knallgold die hinlängliche Menge Wasser enthält, um Ammoniak und Goldoxyd zu bilden, so läfst doch die Form dieser Zusammensetzung keinen Zweifel über den Zustand des Sauerstoffs, welcher darin enthalten ist, zurück. Er befindet sich darin unstreitig im Zustande von Wasser.

*) Im Verlaufe dieser Untersuchungen glaube ich eine Beobachtung gemacht zu haben, welche geeignet ist, dieses Resultat zu bewähren. Das Knallgold löst sich in der Kälte in concentrirter Salzsäure auf, aber es bleibt immer ein Rückstand. Es ist möglich, dafs die Säure das ammoniakalische Azotür in Goldchlorür und Ammonium-Hydrochlorat verwandelt und das Goldsubchlorür zurückläfst. Anderweitige Beschäftigungen haben mich von einer weitern Untersuchung abgehalten.

Scheele und *Bergmann* haben bewiesen, daſs das Goldoxyd durch Behandlung mit Ammoniak in eine explodirende Zusammensetzung umgewandelt werde. Es ist nicht zu zweifeln, daſs diese Verbindung von der vorhergehenden abweiche. Um einen bestimmten Begriff von ihrer Zusammensetzung zu erlangen, habe ich sie derselben Analyse, wie das gewöhnliche Knallgold, unterworfen.

Ich verschaffte mir Goldoxyd durch Auflösen, von, bis nahe zum Schmelzpunct abgedampftem, Goldchlorür in Wasser und Behandlung der siedenden Flüſsigkeit mit Baryt. Dem gefällten goldsaurem Baryt wurde mit verdünnter Salzsäure die Basis entzogen. Das rückständige, wohl ausgewaschene, sehr reine Goldoxyd wurde durch 24 Stunden mit concentrirter Ammoniakflüſsigkeit in Berührung gesetzt. Das Pulver wurde durch Decantation gewaschen, auf einem Filter gesammelt und bei 100° getrocknet.

Dieses Pulver besitzt eine dunkel olivengrüne Farbe, ins Graue übergehend. Es ist stark detonirend, hinsichtlich seines Aussehens aber ist es nicht möglich, es mit dem gewöhnlichen Knallgold zu verwechseln.

Durch Behandlung mit Schwefel haben 100 Theile dieses Körpers 76,5 — 75,7 metallisches Gold gegeben. Beide Resultate wurden mit zwei abgesondert bereiteten Pulvern erhalten. Der Stickstoff, durch Kupferoxyd bestimmt, betrug 8 — 9 Procente. Es wurde dabei immer Kupfer reducirt.

Diese Resultate reichen hin, um zu zeigen, daſs *das* durch Behandlung von Goldoxyd mit Ammoniak

erhaltene Pulver, ein wasserhaltiges ammoniakalisches Azotür ist, dessen Formel:

$$Au^2 Az^2 + Az^2 H^6 + H^6 O^3.$$

Dieses giebt nun wirklich:

2 At.	Gold „ „ „	= 2486	= 77,6	76,1
4 —	Azot „ „ „	= 354	= 11,0	9,0
12 —	Wasserstoff „	= 75	= 2,3	} 14,9
3 —	Sauerstoff „	= 300	= 9,1	
		3205	100,0	100,0

In dieser Analyse habe ich nicht genug Azot gefunden; aber das gefundene beträgt zu viel für ein Azotür und noch viel mehr für ein Ammoniür. Anderseits hat das reducirte Kupfer immer die Gegenwart von überschüſsigem Ammoniak angezeigt. Es ist möglich, daſs das ammoniakalische Azotür in Folge der Austrocknung etwas Ammoniak verliert.

Bergmann fand, daſs 100 Goldoxyd durch Behandlung mit Ammoniak 120 Knallgold erzeugen. Nach dem Vorhergehendem würden 100 Goldoxyd 118 Knallgold liefern. Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann zur Rechtfertigung der gegebenen Formel dienen.

Bei der Anstellung dieser Versuche bin ich bemüht gewesen, alles zu umgehen, was bei solchen Analysen, wo man gezwungen ist, mit sehr kleinen Mengen von den Substanzen zu arbeiten, Anlaſs zu Irrthümern geben kann. Ich habe Sorge getragen, die Apparate zu vereinfachen, und solche Proceduren anzuwenden, welche vermöge ihrer Praecision, jenen Nachtheil einigermaſsen aufwiegen könnten. Ich würde fürchten, zu weit zu gehen, wenn ich das Resultat, zu welchem ich gelangt bin, auf alle bekannte Ammoniüren anwenden wollte, vorzüglich da dasselbe

so sehr von dem allgemein Angenommenen abweicht. Ich bin vielmehr der Meinung, dafs, um jeder Irrung zu entgehen, es erforderlich sey, sie jedes für sich zu analysiren. Die Verbindungen des Stickstoffs sind zu verwickelt, als dafs man bei ihrer Beurtheilung nach Analogien schliefsen dürfte. Der Gang, den ich in dieser Analyse gefolgt bin, mufs ebenfalls auch bei der Analyse des Knallsibers anwendbar seyn, dessen Natur, ohngeachtet der interessanten Untersuchungen des Herrn *Serullas*, doch noch nicht erkannt worden ist. Es verhält sich mit den Ammoniüren und den Azotüren, wie mit den Hydrochloraten und den Chlorüren; die vom Wasser abhängigen Reactionen sind dieselben, so dafs die Frage nur mittelst einer vollständigen Analyse, oder einer Prüfung ihrer Reactionen gegen verschiedene Körper auf trockenem Weg, entschieden werden kann.

Chlor- und Iod-Verbindungen.

1. *Ueber die chlorichte Säure*,

vom

Professor *E. Mitscherlich*.*)

Zerlegt man das chlorsaure Kali mit Schwefelsäure in einer Retorte, so kann man die sich entwickelnde chlorichte Säure über Queksilber auffangen; durch einen eigenthümlichen Geruch und eine intensive gelbe Farbe unterscheidet sie sich vom Chlor. Bis zu einer Temperatur von 95° — 100°

*) *Auszug* aus dessen *Lehrbuch* etc. S. 406—408.

erhitzt, zersetzt sie sich plötzlich unter Entwikelung von Licht in Sauerstoffgas und Chlorgas; man mufs aus diesem Grunde nur kleine Quantitäten von chlorsaurem Kali, und zwar in ganzen, geschmolzenen Stücken, durch eine drei- bis vierfach gröfsere Menge Schwefelsäure zersetzen; auch darf man die Retorte nur unten, wo die Schwefelsäure sich befindet, vermittelst Wassers erwärmen, welches man in einer Schaale bis zu 60° erhitzt.

Bringt man in ein ähnliches Rohr, wie ich es beim Cyan schon beschrieben habe, Schwefelsäure und chlorsaures Kali hinein, und läfst sie, nachdem man das andere Ende des Rohres zugeschmolzen hat, eine Zeit lang auf einander wirken: so erhält man, wenn man dieses Ende erkaltet, die chlorichte Säure darin als eine gelbe Flüssigkeit.

Das Wasser absorbirt vom chlorichtsauren Gase das Siebenfache seines Volumens; diese Auflösung sieht hochgelb aus und bleicht die Pflanzenfarben.

Die chlorichte Säure hat in ihrem Verhalten zu den Basen viel Aehnlichkeit mit der salpetrichten Säure; chlorichtsaure Salze kann man nicht durch directe Verbindung der Basis mit der Säure gewinnen, denn die Basis zerlegt sich damit so, dafs ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall entsteht, z. B. Kali giebt, damit versetzt, Chlorkalium und chlorsaures Kali. Wenn man aber durch eine diluirte Auflösung von Kali oder Natron Chlor streichen läfst, oder Kalkhydrat mit Chlorgas in Berührung bringt: so bilden sich chlorichtsaure Salze und Chlormetalle, indem von vier Theilen des Metalloxydes drei Theile ihren Sauerstoff an einen Theil von vier Theilen

Chlor abgeben, wodurch chlorichte Säure gebildet wird, die sich mit dem vierten Theile des Metalloxydes zu einem chlorichtsauren Salze verbindet, indem sich die drei anderen Theile des Chlors mit dem Metalle zu einem Chlormetall vereinigen. Dampft man diese chlorichtsauren Salze bis zu einem bestimmten Punct ab, so zerlegen sie sich, indem sich ein Chlormetall und ein chlorsaures Salz bildet. Ich werde auf diese Verbindungen, welche wegen ihrer bleichenden Eigenschaften sehr wichtig sind, beim Calcium weitläufig zurückkommen.

Aufser diesen drei Oxydationsstufen, (Ueberchlorsäure, Chlorsäure und chlorichte Säure), giebt es vielleicht noch eine vierte, das Chloroxyd, welches man erhält, wenn man chlorsaures Kali mit diluirter Salzsäure gelinde erwärmt; doch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die Gasart, welche man für Chloroxyd gehalten hat, ein Gemenge von chlorichter Säure mit Chlor ist. Die Gefahr, der man sich bei der Untersuchung dieser Verbindungen, welche manchmal schon durch die Wärme der Hand explodiren, aussetzt, hat es bisher nicht gestattet, so genaue Untersuchungen über diese Verbindungen anzustellen, dafs ich sie hier anführen dürfte.

Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.

Glüht man chlorsaures Kali, so bleibt Chlorkalium zurück, und reines Sauerstoffgas entweicht, welches man sowohl dem Maafse nach bestimmt, und daraus das Gewicht berechnet, als auch aus dem Gewichtsverluste des geglühten Salzes findet; wie viel *Chlor* mit Kalium verbunden ist, und wie Sauerstoff

mit dem Kalium sich vereinigt, findet man aus Versuchen, welche ich beim Kalium anführen werde.

$$100 \text{ chlorsaures Kali} = \begin{cases} 60{,}85 \text{ Chlorkalium} = \begin{cases} 31{,}96 \text{ Kalium.} \\ 28{,}89 \text{ Chlor.} \end{cases} \\ 39{,}15 \text{ Sauerstoff} \end{cases}$$

31,96 Kalium vereinigen sich mit 6,53 Sauerstoff; mit 28,89 Chlor waren also 32,62 (39,15 — 6,53) Sauerstoff verbunden, welches auf 100 Theile Chlor 112,956 Sauerstoff beträgt, oder auf 2 Maaſs Chlor 5 Maaſs Sauerstoff (100.2,44:112,956.1,1026::2:5). Auſserdem folgt aus diesem Versuche, daſs in den neutralen chlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoffe der Säure sich wie 1:5 (6,53:32,62) verhält.

Da das überchlorsaure Kali, wenn es durch Hitze zerlegt wird, reines Sauerstoffgas und Chlorkalium giebt: so hat man auf dieselbe Weise, wie beim chlorsauren Kali, gefunden, daſs 100 Theile Chlor in der Ueberchlorsäure mit 136,138 Sauerstoff, oder 2 Maaſs Chlor mit 7 Maaſs Sauerstoff darin verbunden sind, und daſs in den überchlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoffe der Säure wie 1:7 sich verhalte.*)

Zersetzt man die gasförmige chlorichte Säure, indem man sie etwas erwärmt, so erhält man aus 3 Maaſs 5 Maaſs eines Gemenges von Chlorgas und Sauerstoffgas. Läſst man dieses Gemenge eine Zeit lang über Quecksilber stehen, so verbindet sich das Chlor mit dem Quecksilber und 3 Maaſs Sauerstoff bleiben zurück, so daſs also in einem Maaſse chlorichter Säure 1 Maaſs Sauerstoff mit $\frac{2}{3}$ Maaſs Chlor

*) Vergl. S. 240 des vorliegenden Bandes.

verbunden sind, ein Resultat, womit auch das spec. Gewicht der chlorichten Säure, welches man zu 2,7 gefunden hat übereinstimmt ($1{,}1026 + 2 . \frac{2{,}44}{3} = 2{,}7$); 100 Theile Chlor sind dem Gewichte nach also mit 67,773 ($100 . \frac{3.1{,}1026}{2.2{,}44}$) Sauerstoff verbunden.

---

2. *Ueber die iodichte Säure*, von *Demselben.**)

Wenn man zu einer Auflösung von Natron so viel Iod hinzugesetzt hat, bis sie eine braune Färbung anzunehmen anfängt, und diese Auflösung bei ungefähr 0° hinstellt, so sondern sich daraus Krystalle aus, von denen man nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob sie eine Verbindung des Natrons mit einer besondern Oxydationsstufe des Iods sind, oder eine Verbindung von iodsaurem Natron mit Iodnatrium. Nur mit Natron ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung darzustellen; setzt man eine Auflösung des iodichtsauren Natrons zu der Auflösung verschiedener anderer Salze, z. B. zu einem Kalksalze, so fällt iodsaure Kalkerde nieder und ein Iodmetall bleibt in der Auflösung zurück. Setzt man zu einer Auflösung von iodichtsaurem Natron Alkohol hinzu, so fällt iodsaures Natron, als in Alkohol unlöslich, zu Boden und Iodnatrium löst sich auf. Setzt man Salpetersäure zu der Auflösung hinzu, so fällt Iod nieder und Iodsäure bleibt in der Auflösung. Sieht man dieses Salz als iodichtsaures Natron an, so

*) Auszug aus dessen *Lehrbuch* etc. S. 409—411.

verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoffe der Säure wie 1:2; sieht man es als eine Verbindung von Iodnatrium mit iodsaurem Natron an, so ist in beiden Verbindungen eine gleiche Menge Iod enthalten. Das Salz enthält aufserdem 34,15 Krystallisationswasser.

53,98 iodichte Säure = 47,907 Iod. 6,073 Sauerstoff.

11,87 Natron = 8,834 Natrium. 3,036 Sauerstoff.

oder

37,48 iodsaures Natron = 5,935 Natron = 4,418 Natrium. 1,517 Sauerstff.; 31,545 Iodsäure = 23,952 Iod. 7,585 Sauerstff.

28,37 Iodnatrium = 4,418 Natrium. 23,952 Iod.

Die Zusammensetzung der Iodsäure und der iodsauren Salze hat man auf dieselbe Weise, wie die der Chlorsäure und der chlorsauren Salze, bestimmt, indem man eine gewogene Quantität iodsaures Kali glühte, welches in Iodkalium und Sauerstoff dadurch zerlegt wird, und das Gewicht von beiden bestimmte; nach diesem Versuche verbinden sich 100 Theile Iod mit 31,68 Sauerstoff, und der Sauerstoff der Säure verhält sich in den neutralen Salzen wie 1:5.

Vom iodichtsauren Natron wurde eine gewogene Quantität mit Alkohol übergossen, und das Gewicht des zurückgebliebenen iodsauren Natrons und das des aufgelösten Iodnatriums bestimmt, und da man die Zusammensetzung beider kennt, so berechnet man aus diesem Versuche, wie viel Sauerstoff mit dem Iod verbunden ist; 100 Iod verbinden sich darnach mit 12,67 Sauerstoff zu iodichter Säure, und im Natronsalz ist der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 1:2.

3. *Ueber Prüfung des Chlorkalks und des Braunsteins*,

zusammengestellt von

A d. D u f l o s.

Die häufige Anwendung des Chlorkalks zu technischen Zwecken machte ein Verfahren nothwendig, mittelst deſsen dieses Präparat auf seinen Gehalt an Chlor (natürlich abgesehen von der als Chlorcalcium darin enthaltenen Menge) leicht und sicher geprüft werden könnte. Mehrere sehr achtbare Chemiker haben sich mit der Erforschung eines solchen Verfahrens beschäftigt und dergleichen auch bekannt gemacht; doch scheinen die sich in dieser Beziehung von Zeit zu Zeit wiederholenden neuen Vorschläge zu zeigen, daſs keines dieser Verfahren dem beabsichtigten Zwecke ganz entsprechend sey.

Ich will im Nachfolgenden eine ganz kurze Uebersicht der vorzüglichsten dieser Prüfungsmethoden geben, und dann die Angabe eines neuen Verfahrens, welches nicht ganz ohne Vorzüge seyn dürfte, folgen lassen.

Das älteste Prüfungsverfahren wurde bekanntlich von *Gay-Lussac* angegeben*), und bestand darin: daſs man eine gewogene Menge Chlorkalk mit Wasser anrieb, nnd dann mit einer, in bestimmten Verhältnissen mit Wasser verdünnten, Auflösung von Indig in Schwefelsäure prüfte.

Morin, welchem in der Ausführung dieses Verfahrens mehrere Mängel aufstieſsen, schlug an der Stelle der Indigauflösung die Anwendung einer Auflösung des Manganchlorürs (salzsauren Manganoxy-

---

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXVI. S. 162.

duls) vor, welches durch Einwirkung der Chlorkalklösung in sich abscheidendes Manganhyperoxyd zersetzt werde, so dafs aus der Menge, der, durch ein gewisses Quantum aufgelösten Chlorkalks zersetzten, Manganchlorürlösung auf die Stärke des erstern geschlossen werden könne.

Achille Penot gründete auf die Eigenschaft des Chlors, oder der chlorigsauren Verbindungen, Schwefelalkalimetalle unter Fällung von Schwefel zu zersetzen, ein neues Prüfungsverfahren*), und wandte zu diesem Behuf eine wässerige Schwefelbaryumlösung von bestimmter Stärke an. Er fügte nämlich zu einer ebenfalls in bestimmten Verhältnissen bereiteten Chlorkalklösung soviel von jener Lösung, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich war, und berechnete aus der verbrauchten Menge den, hier in Betracht kommenden, Chlorgehalt des geprüften Präparats. Bevor noch die eben mitgetheilte Procedur bekannt gemacht worden war, hatte schon *H. Rose* in der ersten Ausgabe seines Handbuchs der analytischen Chemie S. 523 ein Verfahren in Vorschlag gebracht, welches sich von dem von *Penot* nur dadurch unterschied, dafs *Rose* von einer durch *Liebig* gemachten Beobachtung, dafs die Auflösung der chlorigsauren Salze Schwefelbaryumlösung in schwefelsauren Baryt verwandele, ausgehend, den Chlorgehalt aus dem gebildeten Schwerspathe, nach vorgängiger Entfernung des etwaigen mit gefällten Schwefels durch Glühen, zu berechnen angab, indem derselbe dem Sauerstoffgehalte dieses letztern Salzes entsprechen

*) *Bullet. de la société industr. de Mühlhausen.* 1830. Nr. 18. S. 285.

mufste. — Es ist einleuchtend, dafs die Ausführung des letztern dieser beiden Prüfungsverfahren die Anwendung einer Schwefelbaryumlösung von stets gleicher chemischer Beschaffenheit nothwendig machte, indem ein mehr oder minder grofser Gehalt derselben an wasserstoffschwefeligen Schwefelbaryum auf die Menge des entstehenden schwefelsauren Baryts grofsen Einflufs ausüben mufste.

Das neueste in Vorschlag gebrachte Verfahren zur Prüfung des Chlorkalks rührt von *Marozeau* her*), und gründet sich auf die Verwandlung des unlöslichen Quecksilberchlorürs in auflösliches Chlorid durch freies Chlor, und soll folgendermafsen ausgeführt werden: Man bereitet sich eine Auflösung von saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul, prüft die Stärke dieser Lösung durch Vermischung eines Theils derselben mit Kochsalz, versetzt dann eine bestimmte Menge der geprüften Lösung mit Salzsäure in geringem Ueberschufs, und setzt hierauf von einer Chlorkalklösung von bestimmter Stärke so lange hinzu, bis der durch Salzsäure anfänglich entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist. Der Chlorgehalt des verbrauchten Chlorkalkes wird dem des verwandten Quecksilberchlorürs gleich seyn. — Herr *Marozeau* legt zwar grofses Gewicht auf die Genauigkeit dieses Verfahrens, und beschreibt in sehr weitläufiger Weise die bei Ausführung desselben zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln; doch glaube ich, dafs es leicht mehr Chlor anzeigen dürfte, als wirklich vorhanden ist, in dem hier freie Salpetersäure und Salzsäure in gegenseitige Berührung kom-

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XXXXVI. S. 400 — 420.

men, wodurch nothwendiger Weise Chlor ausgeschieden werden mufs. Aufserdem macht auch die leichte Zersetzbarkeit des salpetersauren Quecksilberoxyduls eine öftere Revision dieser Probeflüssigkeit nothwendig, wodurch diese Prüfungsweise noch etwas complicirter wird, als sie ohnedem schon ist.

Das Verfahren, welches ich zu demselben Behufe vorschlage, gründet sich auf die Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure durch freies Chlor, durch Chloralkalien u. s. w., und auf die leichte Bestimmbarkeit des schwefelsauren Baryts. Es besteht in Folgendem: Man bereitet sich als Probeflüssigkeit eine Auflösung von 10 Theilen krystallisirtem salzsauren Baryt in 90 Theilen destillirten Wassers, leitet so viel schwefelige Säure hinzu, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag, und verschliefst die so erhaltene Prüfungsflüssigkeit in ein passendes Glas mit eingeriebenem Stöpsel. Will man nun die Prüfung vornehmen, so löst man einen Theil des fraglichen Chlorkalks in 19 Theilen Wasser auf, filtrirt die Auflösung, und setzt unter fortwährendem Umrühren soviel von der Probeflüssigkeit hinzu, dafs der Geruch nach schwefeliger Säure vorwaltet. Man sammelt den entstandenen schwefelsauren Baryt auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet und glüht ihn. 10 Gr. desselben entsprechen 3 Gr. Chlor.

Dieses Verfahren ist so einfach, und setzt so wenig Uebung voraus, dafs es gewifs auch von dem weniger Kundigen leicht ausgeführt werden kann. Wünschte man jedoch, dabei noch des Sammelns und Wägens des schwefelsauren Baryts überhoben

zu seyn, so ist dieses ebenfalls leicht zu bewerkstelligen, und erfordert nur eine umgekehrte Ausführung der Operation. Man wägt nämlich zu diesem Behuf eine bestimmte Quantität von der Probeflüssigkeit, verdünnt dieselbe mit gleichviel Wasser, setzt so lange von einer gewogenen Menge der Chlorkalklösung hinzu, als noch *augenblicklich* ein Niederschlag entsteht, und berechnet alsdann aus der verbrauchten Menge die Stärke des Chlorkalks. Hatte man z. B. zur vollständigen Fällung von 10 Theilen der unverdünnten Probeflüssigkeit, worin ein Theil salzsaurer Baryt enthalten ist, 20 Theile von der Chlorkalklösung verbraucht: so würde diefs anzeigen, dafs in dem geprüften Chlorkalk 29 Proc. dabei in Betracht kommenden Chlors enthalten sind. Anlafs zum Irrthume durch gleichzeitige Fällung von Gyps ist in keinem der beiden Fälle zu befürchten, indem diese, wegen der grofsen Verdünnung der Flüssigkeit und der Gegenwart von freier Säure erst nach längerer Zeit eintreten könnte. In der That habe ich auch, bei einer vergleichenden Ausführung dieser beiden Prüfungsweisen, Resultate erhalten, welche kaum um einen halben Procent von einander abweichend waren. Endlich leidet es auch keinen Zweifel, dafs man mit Anwendung von zweckmäfsig eingetheilten cylindrischen Gläsern die obige Prüfung ebenfalls ohne alle Wägungen veranstalten könne, wie es *Marozeau* von der seinigen angiebt; unser, in Ausführung jeder, der praktischen und theoretischen Vervollkommnung der Wissenschaft förderlichen, Unternehmung unermüdeter *Batka* würde gewifs auch in dieser Hinsicht nicht hinter *Collardeau* zurückstehen, bei welchem,

nach Herrn *Marozeau's* Angabe jene Instrumente in seltener Vollkommenheit zu haben sind.

Turner hat kürzlich ein Verfahren bekannt gemacht*), mittelst dessen die Güte der käuflichen Manganerze, in Beziehung auf ihre Anwendung zur Chlorbereitung, geprüft werden soll, dessen Mittheilung hier an seinem Platz ist. Dieses Verfahren besteht in Folgendem:

Man löst eine gewogene Menge des fraglichen Manganerzes in Salzsäure, fängt das sich hierbei entwickelnde Chlor vorsichtig in Wasser auf, und erforscht dann, wie viel von einer Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls von bekannter Stärke erfordert wird, um den Geruch des Chlors in der Flüssigkeit zu zerstören. Die Güte des geprüften Erzes wird nun nach einem mit reinem Manganhyperoxyd angestellten Versuche berechnet. — Dieses Verfahren erfordert ohnstreitig grofse Genauigkeit in der Ausführung, wenn es richtige Resultate geben soll; viel sicherer führt auch in dieser Hinsicht die Anwendung der im Vorhergehenden zur Prüfung des Chlorkalks vorgeschlagene Probeflüssigkeit zum Ziele. Man hat nur nöthig, das sich beim Kochen des Manganerzes mit Salzsäure entwickelnde Chlor in jener Probeflüssigkeit aufzufangen, und aus der Menge des entstandenen Schwerspaths die Menge des entwickelten Chlors zu berechnen.

*) *Journ. of the roy. Institution.* 1831. Nr. 2. S. 293.

Resultate verschiedener physikalisch - mathematischer Abhandlungen.

dargestellt von

G. Th. Fechner, Prof. extraord. in Leipzig.

1. *Ueber den Grundzustand der Körper,*

von

*Poisson.**)

In einer Abhandlung über das Gleichgewicht und die Bewegung fester, elastischer und flüssiger Körper, die in cah. XX. des *Journ. de l'école polytechn.* erscheinen wird, legt *Poisson* folgende Vorstellungen über den Grundzustand der Körper unter, die, in Bezug auf den Standpunct, den die atomistische Ansicht, zu deren vornehmsten Repräsenten *Poisson* zu zählen seyn dürfte, jetzt einnimmt, nicht ohne Interesse seyn wird, hier mitzutheilen. Im Wesentlichen stimmen diese Vorstellungen immer noch mit denen überein, welche von *Laplace* aufgestellt worden sind.

1) Die Körper bestehen aus *gesonderten* Theilchen (*molécules*), d. h. aus Theilen wägbarer Materie von unmerklicher Gröfse, welche durch leere Räume oder Poren von einander geschieden sind, deren Dimensionen für unsere Sinne ebenfalls unmerklich sind.

---

*) *Im* Auszuge aus den *Ann. de Ch. et. de Ph.* XLII. S. 145 ff.

2) Diese Theilchen sind so klein und einander so nahe, dafs ein Theil des Körpers, welcher deren eine unendliche Menge enthält, doch noch als aufserordentlich klein und die Gröfse seines Volumens als unmerklich angesehen werden kann.

3) Abgesehen von der wägbaren Materie, aus welcher jedes Theilchen besteht, gehört zu demselben noch überdiefs eine gewisse Quantität unwägbarer, durch Anziehung zur wägbaren Materie mehr oder minder stark zurückgehaltener, Materie, welche wir als *Wärmestoff* bezeichnen. Auch kann magnetische und elektrische Materie zwischen oder an den wägbaren Theilchen vorhanden seyn, von deren Wirkung sich aber im neutralen Zustande der Körper abstrahiren läfst.

4) Die Quantität Wärmestoff, welche im leeren Raume zwischen den Theilchen vorhanden ist, ist unmerklich in Verhältnifs zu der, welche an den wägbaren Theilchen selbst haftet (*s'attache*); denn, zufolge eines Versuches von *Gay-Lussac*, sieht man, wenn ein leerer Raum plötzlich vergröfsert oder verkleinert wird, keine Wärmeänderung, weder in diesem Raume, noch in den umgebenden Körpern eintreten, entgegen dem, was geschieht, wenn derselbe Raum ein wenig Luft oder ein anderes Gas enthält. In Folge dieses Umstandes müssen alle Wirkungen, welche der Wärmestoff etwa äufsert, als von den materiellen Theilchen selbst, nicht aber als von den Zwischenräumen zwischen ihnen ausgehend angesehen werden *).

---

*) Ich gestehe, dafs mir das angeführte Experiment zum Erweise des in Rede stehenden Satzes nicht hinreichend

5) Die wägbaren Theilchen der Körper äufsern eine gegenseitige *Anziehung* nicht nur gegen einander, sondern auch gegen die unwägbare Materie des Wärmestoffs; dagegen äufsern die Quantitäten Wärmestoff, welche den Theilchen anhaften, eine wechselseitige *Abstofsung* gegen einander. Den *wägbaren* Theilen der Körper kommen mithin *blos anziehende* Kräfte zu; den *unwägbaren* Theilen der Wärme allein zwar *anziehende Kräfte der wägbaren Materie*, dagegen *abstofsende Kräfte unter sich*. Die Gesammtwirkung zweier Theilchen auf einander ist das Resultat (im Falle sie sich auf eine einzige zurückführen läfst) dieser sämmtlichen Anziehungen und Abstofsungen, welche einerseits von ihrer eignen Materie, anderseits von dem ihnen anhangenden Wärmestoffe geäufsert werden.

6) Sowohl diese anziehenden als abstofsenden Kräfte nehmen so schnell mit der Entfernung der Theilchen von einander ab, dafs sie für jede *merkliche* Entfernung derselben von einander unmerklich werden. Doch beginnt diese schnelle Abnahme erst, wenn die Entfernung schon ein sehr grofses Multiplum von dem gegenseitigen Abstande zweier consecutiver Theilchen geworden ist, so dafs die Wirkungssphäre jedes Theilchens, wiewohl an sich un-

scheint; denn wenn dieser Versuch auch darthut, dafs in einem von ponderabeler Materie freien Raume keine merkliche Quantität ihm eigenthümlichen Wärmestoffs (abgesehen von dem hindurchstrahlenden) vorhanden ist, so beweist er doch nicht, dafs sich nicht in einem von wägbaren Theilchen erfüllten Raume die (den Theilchen bei Entleerung des Raumes jedenfalls folgenden) Wärmeatmosphären von einem Theilchen zum andern erstrecken könnte. *F.*

merklich klein, doch eine unzählige Menge anderer Theilchen befaſst*).

7) Die Abnahme der Anziehungskräfte mit der Entfernung befolgt nicht dasselbe Gesetz, wie die Abnahme der Abstoſsungskräfte, so daſs bei einer gewissen Entfernung zweier Theilchen die Anziehung

---

*) Ein in einer frühern Abhandlung von **Poisson** (*Mém. de l'Acad.* 1829. T. VIII. S. 369) gegebener Ausdruck für die Molecularkraft, welcher den aufgestellten Voraussetzungen genügt, würde folgender seyn:

$$a b^{-\left(\frac{r}{n\alpha}\right)^m}$$

wo r den variablen Abstand der Theilchen bedeutet, a eine beliebige Constante, b eine andere Constante, welche gröſser als die Einheit ist, m einen sehr groſsen positiven Exponenten, α das zwischen zwei consecutiven Theilchen begriffene sehr kleine Intervall, n eine sehr groſse ganze Zahl, die jedoch so beschaffen ist, daſs $n\alpha$ eine Linie von unmerklicher Gröſse. Diese Function wird ziemlich constant seyn, so lange r nicht ein sehr beträchtliches Multiplum von α ist; so bald man aber $r > n\alpha$ hat, wird diese Function sehr schnell abnehmen und bald ganz unmerklich seyn.

Ungeachtet übrigens *Poisson* den obigen Ausdruck nicht sowohl für die anziehende Molecularkraft an sich, oder für die abstoſsende Kraft an sich, sondern zur Repräsentation der Resultate beider aufgestellt zu haben scheint, wenn man sich unmittelbar an seine Worte halten will (*Mém. de l'Acad.* T. VIII. S. 369): so geht doch aus dem ganzen Verfolge seiner Analyse hervor, daſs dieses nur aus Unachtsamkeit geschehen seyn kann, und daſs er sich diese Resultante, die er mit f (r) bezeichnet, vielmehr als die Differenz zweier Functionen von dieser Form, deren eine die anziehende Kraft der Theilchen, die andere die abstoſsende der Wärme ausdrückt, vorstellt. In der That vermag, wie *Navier* sehr richtig gegen *Poisson* bemerkt hat, eine Function obiger Form nicht das Vorzeichen mit Veränderung der Gröſse von r zu wechseln, welches doch zum Bestand eines Körpers im natürlichen Zustand erforderlich ist, und auch (*Ann. de Ch. et de Ph.* XLII. 152) von *Poisson* selbst ausdrücklich, als eine von ihm gemach-

derselben zu einander, bei einer andern die Abstoſsung derselben gegen einander das Uebergewicht haben, und in einer gewissen mittleren Entfernung die Anziehung der Abstoſsung das Gleichgewicht halten kann.

8) Der flüssige Zustand unterscheidet sich von dem festen Zustande darin, daſs in ersterem die Theilchen in Verhältniſs zu ihren Dimensionen so weit von einander entfernt sind, daſs sich in Bezug auf die Wirkungen, die sie auf einander äuſsern, ihre ganze Masse, so wie die der dazu gehörenden Quantitäten Wärmestoff, als von ihren Schwerpuncten aus wirkend ansehen läſst und die Gestaltung der Theilchen dabei ohne Einfluſs ist; dagegen in den festen Körpern die Theilchen einander hinreichend genähert sind, daſs die Wirkung ihrer einzelnen Puncte auf einander in Betracht gezogen werden muſs, daſs mithin ihre Wirkung auf einander eine verschiedene wird, je nachdem sie sich dieser oder jener Fläche zukehren, auch wenn der Abstand ihrer Schwerpuncte dabei ungeändert bleibt*).

---

te Supposition, ausgesprochen wird. Eben so wenig würde die von *Poisson* aufgestellte Bedingung für den natürlichen Zustand der Körper (*Mém. de l'Acad.* T. VIII. S. 398), daſs für jeden Punct m des Körpers $\sum r^3 f(r) = 0$ sey, (wo sich das Summirungszeichen auf die Abstände r aller anderen Theilchen vom Puncte m bezieht) unter der Voraussetzung erfüllt werden können, daſs f (r) blos durch einen einfachen Exponentialausdruck der obigen Form gegeben sey. Nachzuweisen wäre freilich auch noch, was von *Poisson* nicht geschehen ist, daſs es möglich sey, diese Bedingung zu erfüllen, wenn man für f (r) eine Differenz zweier solcher Exponentialgröſsen setzt. *F.*

*) Bekanntlich hat schon *Laplace* diese Vorstellung über den Unterschied des flüssigen vom festen Aggregatzustand

9) In den *festen* und *tropfbar flüssigen Körpern* haben bei kleinerer Entfernung der Theilchen die abstofsenden Kräfte über die anziehenden das Uebergewicht und bei gröfserer gewinnen die anziehenden Kräfte über die abstofsenden das Uebergewicht, so dafs die gegenseitige Anziehung zweier Theilchen noch in Entfernungen merklich seyn kann, wo ihre, von der Wärme abhängige, Abstofsungswirkung schon ganz unmerklich ist. In der *atmosphärischen Luft und wahrscheinlich in allen Gasarten* hingegen hat die Anziehung erst über die Abstofsung das Uebergewicht, um dann schneller als letztere abzunehmen, und in Entfernungen unmerklich zu werden, in welchen die Abstofsung noch merklich ist.

Z u s a t z.

Cauchy legt über den Unterschied der festen, tropfbar-flüssigen und gasförmigen Körper folgende Vorstellung zu Grunde (*Bulletin des sc. math.* XI. 413. XII. 224): Die Molecularwirkungen überhaupt gehen hervor: 1. aus der Wirkung der materiellen Theilchen — den von ihnen *gebundenen* Wärmestoff mit hinzugerechnet — auf einander; 2. aus der Wirkung der Theilchen des *freien* Wärmestoffs auf einander; 3. aus der Wirkung der materiellen Theilchen auf die freien Wärmetheilchen. In den *gasförmigen* Körpern nun findet ein solches Verhältnifs Statt, dafs die erste Wirkung ganz vernachläfsigt werden kann, d. h. dafs die Wirkung der näheren, wie der entfern-

---

aufgestellt; aber weder *Laplace* noch *Poisson* haben den Einwurf erörtert, wie mit dieser Vorstellung der Umstand vereinbar sey, dafs manche Körper ausgedehnter im festen als im tropfbaren Zustande sind. *F.*

teren materiellen Theilchen, welche um ein beliebiges Theilchen m der Gasmasse herumliegen, auf dieses Theilchen verschwindet, und blos die Wirkung des freien Wärmestoffes darauf merklich ist; in den *tropfbaren* Flüssigkeiten verschwindet die Wirkung der dem Theilchen m *zunächst* liegenden materiellen Theilchen gegen die Wirkung der etwas entfernteren, doch immer noch sehr nahe liegenden, Theilchen, so daſs man von der Wirkung der nächsten Theilchen abstrahiren, oder es so ansehen kann, als befinde sich das Theilchen m in der Mitte einer Hohlkugel (oder vielmehr einer, zwischen zwei sphärischen Oberflächen von sehr kleinem Radius enthaltenen Schicht); in den *festen* Körpern endlich wird auch die Wirkung der, das Theilchen m zunächst umgebenden Theilchen auf dasselbe merklich.

Die Vorstellung, die *Cauchy* für die tropfbaren Körper zu Grunde legt, daſs nämlich bei ihnen die Wirkung der *näheren* Theilchen gegen die der etwas *entfernteren* verschwinden soll, ist allerdings für den ersten Anblick nicht sehr wahrscheinlich; indessen lassen sich Functionen angeben, welche diese Voraussetzung repräsentiren würden, z. B. folgende:

$$k r e^{-rm^2} \text{ oder } e^{\frac{kr}{rm^2}}$$

wo k und e Constanten (letztere gröſser als die Einheit) sind, r den Abstand zweier beliebigen Theilchen, m eine sehr groſse Zahl bedeutet. In der That verschwindet diese Function sowohl für $r = o$ als $r = \infty$ und wird für $r = \frac{1}{m^2}$ zu einem Maximum. Auch muſs in Betracht gezogen werden, daſs die Wirkung der Theilchen auf einander, von welcher

hier die Rede ist, nicht eine *einfache* Molecularwirkung ist, sondern zusammengesetzt aus der Wirkung der materiellen Theilchen und ihres gebundenen Wärmestoffes, welche Wirkungen sich in großer Nähe eines Theilchens tropfbarer Flüssigkeit vielleicht mehr compensiren können, als in etwas größerer Ferne; wenigstens läßt sich recht wohl absehen — da in flüssigen Körpern die Theilchen ein größeres Verhältniß gebundenen Wärmestoffes besitzen, als in festen — wie bei Veränderung des Aggregationszustandes die Function, welche die resultirende Molecularkraft ausdrückt, sich ändern kann.

Uebrigens führen diese Vorstellungen *Cauchy's* zu sehr wichtigen Folgerungen in Bezug auf die mathematische Abhandlung der Probleme des Gleichgewichts und der Bewegung fester und flüssiger Körper. Ihre Triftigkeit nämlich vorausgesetzt, können die, von der Vertheilungsart der Theilchen um jeden Punct abhängigen, Coëfficienten, welche in die Gleichungen des (innern) Gleichgewichts und der Bewegung eingehen, bei tropfbaren und elastischen Flüssigkeiten durch Summen ausgedrückt werden, welche sich auf einfache Integrale wirklicher Differentialausdrücke reduciren lassen, dagegen man bei den festen Körpern bei dreifachen Summen endlicher Differenzen stehen bleiben muß. Letzteres hat *Poisson* bemerkt (*Mém. de l'Acad.* VIII. 366); nach seinen Suppositionen jedoch würde jene Reduction überhaupt bei allen Körpern mit discontinuirlichen Theilchen unzulässig seyn.

Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, daß *Cauchy*, dem in der allgemeinen Auffassung und

Behandlung physikalisch-mathematischer Probleme kaum jemand den Vorrang streitig machen dürfte, — wenn es auch Anderen gelungen ist, sie fruchtbarer zu entwickeln — das Problem des Gleichgewichts und der Bewegung von Systemen materieller gesonderter Theilchen, auch unabhängig von jenen speciellen Suppositionen, auf die allgemeinste Weise, so weit es für die jetzige Analyse überhaupt ausführbar zu seyn scheint, aufgefaſst und der Berechnung unterworfen, und so Gleichungen erhalten hat, die sich dann einer groſsen Menge besonderer Voraussetzungen fügen, und solchergestalt sehr fruchtbar werden können.

Die Voraussetzungen, für welche *Cauchy* die allgemeinen Gleichungen aufsucht (vgl. dessen *Exerc. de mathem.* T. III. p. 188. 213. IV. 129), sind folgende:

Es sind eine sehr groſse Menge materieller Puncte oder Molecule gegeben, die willkürlich in einem Theile des Raumes vertheilt sind, und durch gegenseitige Anziehungs- oder Abstoſsungskräfte sollicitirt werden.*) Es wird angenommen, die Anziehungs- oder Abstoſsungskraft zwischen je zweien Theilchen m und m' sey gleich dem Product ihrer Massen, multiplicirt mit einer (unbestimmt gelassenen) Function ihres gegenseitigen Abstandes; es sey aber die Wirkung beider Theilchen auf einander und die erwähnte Function ihres Abstandes so beschaffen, daſs sie nur für sehr kleine Werthe des Abstandes noch merkliche Werthe behält. Ferner beschränkt sich die Herleitung der Gleichungen auf den Fall, daſs die Aenderung des Abstan-

*) Eine besondere Wirkung der materiellen Theilchen und der Wärme wird hierbei nicht unterschieden.

des je zweier Theilchen nur in einem, wenig von der Einheit verschiedenen, Verhältnifse geschieht.

Unter diesen, sehr allgemeinen, Voraussetzungen nun findet *Cauchy* Gleichungen*), die sich auf alle, in der Natur vorkommende, Körper (selbst Licht- und Wärmefluidum, wie *Cauchy* durch neuerdings erschienene schöne Untersuchungen gezeigt hat) scheinen anwenden zu lassen, je nachdem man gehörige, der physikalischen Beschaffenheit dieser Körper entsprechende, Voraussetzungen in dieselben substituirt. Durch solche Voraussetzungen für besondere Fälle lassen sie sich, je nach der Beschaffenheit der betrachteten Körper, mehr oder minder vereinfachen, während sie in ihrer allgemeinsten Form allerdings so complicirt sind, dafs sie sich schwer übersehen lassen, ungeachtet bei ihrer Entwickelung die Potenzen der Abstände der Theilchen, welche die zweite übersteigen, und die Potenzen der Ortsveränderungen der Theilchen, welche die erste übersteigen, vernachlässigt sind.

So z. B. bleiben von den vielen, in die allgemeinen Gleichungen eingehenden, von der Beschaffenheit der Körper abhängigen, Coëfficienten, für den Fall eines festen Körpers mit drei auf einander rechtwinklichen Elasticitätsaxen, blos noch 6 (bis jetzt blos durch Erfahrung zu findende) Coëfficienten übrig (*Exerc.* T. III. S. 235. IV. 3), die sich dadurch bestimmen las-

*) Man erhält die allgemeinsten Gleichungen, wenn man in *Cauchy's Exerc.* T. III. S. 197 und 198 in die Formeln (32) und (34) die Werthe von $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ substituirt, die durch die Gleichungen (25), (26), (30), (31) gegeben werden. (Vgl. auch *Ostrogradsky* im *Bull. univ. des sc. math.* XIV. 249.)

sen, daſs man die Schallgeschwindigkeit oder die longitudinale Schwingungszahl von Stäben, die nach sechs verschiedenen Richtungen aus einem solchen Körper herausgeschnitten sind, ausmittelt*); und nimmt man an, daſs die Elasticität nach allen Richtungen gleich wird, so reduciren sich diese Coëfficienten auf zwei, oder, insofern einer dieser Coëfficienten gegen den andern verschwindet (G gegen R), auf einen einzigen (*Exerc.* T. III. S. 211), wo dann diese Gleichungen mit denen in der Form coïncidiren, die nicht nur *Navier* und *Poisson*, sondern auch *Cauchy* selbst von anderen directeren Betrachtungen aus, für diesen Fall gefunden haben.

*) Man bestimmt nämlich die Coëfficienten a, b, c, d, e, f in Gleichung (14) S. 4 in *Cauchy's Exercices.* T. IV, indem man 1) die Schallgeschwindigkeiten Ω', Ω'', Ω''', Ω_1, Ω_2, Ω_3 (S. 38) direct aufsucht, oder aus den longitudinalen Schwingungszahlen der Stäbe nach der Formel (16) S. 46 herleitet; 2) hieraus $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ mittelst der Gleichungen (35) und (36) S. 38 bestimmt; endlich 3) mittelst (22) und (33) S. 38 a, b, c, d, e, f bestimmt.

Platin - Wirkung.

1. *Chemische Bemerkungen,*

von

J. W. Doebereiner.

Es ist zwar nicht merkwürdig, aber doch sonderbar, dafs manchem sehr geschickten Chemiker oft die einfachsten Versuche, die ein anderer beschrieben hat, selbst bei mehrmahliger Wiederholung nicht gelingen. Einen solchen Fall erzählt mein Freund *Schweigger-Seidel* S. 151 dieses 3ten Bandes seines neuen Jahrbuches für Chemie und Physik in Beziehung auf die von mir beschriebene Darstellung der Essigsäure durch Oxydation (*dunkles* Verbrennen am Platinmohr) des Alkohols, die derselbe nie so rein, wie ich sie gewonnen und noch alltäglich gewinne, erhalten konnte. Die Ursache des Mifslingens dieses höchst einfachen Versuches, welcher in mehrfacher Hinsicht für Studirende recht belehrend ist, liegt wahrscheinlich in der Beschaffenheit des von *Schweigger-Seidel* gebrauchten Platinpräparats*). Ich stelle dieses stets nach der von *Edmund Davy* beschriebenen Methode dar, d. h. ich fälle eine Auflösung von Platinchlorid mit Schwefelammonium, reinige das gefällte Schwefelplatin durch Behandlung

*) So viel ich mich erinnere, (denn die erwähnten Versuche wurden bereits vor Jahren angestellt), war mein Platinpräparat in ähnlicher Weise dargestellt worden; auch experimentirte ich mit Platinschwamm. Sobald mir Mufse genug dazu wird, werde ich meine Versuche wiederholen, um die Ursachen ihres Mifslingens zu ermitteln; indefs freue ich mich, meinen Zweck erreicht, und meinen trefflichen Freund *Doebereiner* zu neuen Mittheilungen über diesen interessanten Gegenstand angeregt zu haben, was die Leser des Jahrbuches gewifs dankbar erkennen werden. *Schw.-Sdl.*

mit Wasser, trockene dasselbe auf Fliefspapier und verwandle es dann durch *rauchende* Salpetersäure in schwefelsaures Platinoxyd. Diese Verwandlung geht am leichtesten von Statten, wenn man das Gemisch von Schwefelplatin und Säure in einer geräumigen Porcellanschale erhitzt und demselben unter beständigem Umrühren nach und nach und so lange rauchende Salpetersäure hinzusetzt, bis das Schwefelplatin in eine *durchsichtige* braune Flüssigkeit verwandelt ist, welche dann, unter fortgesetztem Umrühren so weit abgedampft wird, dafs sie beim Erkalten erstarrt. Zu dieser so weit abgedampften und noch heifsen Masse füge ich hierauf nach und nach kleine Quantitäten Wassers, wodurch die salpeterige Säure, welche mit dem (sauren) schwefelsauren Platinoxyd verbunden ist, entwickelt und die *ganze* Masse zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst wird. Diese Auflösung vermische ich endlich mit ihrem gleichen Volume Weingeistes von etwa 60 Procent Alkoholgehalt, erwärme das Gemisch, bis es anfängt zu sieden und ein schwarzes Pulver — Platinmohr (sogenanntes Platinsuboxydul) — fallen läfst, mäfsige die Reaction, wenn sie zu stürmisch wird, durch Zusatz von Wasser und lasse denn das Ganze so lange stehen, bis alles reducirte Platin sich zu Boden gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit durchsichtig und fast wasserklar erscheint. Der von dieser Flüssigkeit getrennte, zu wiederholten Malen mit heifsem Wasser ausgewaschene, und dann getrocknete Niederschlag stellt den zur Essigsäure-Bildung am besten geeigneten *Platinmohr* (oder L i e b i g ' s *Platinschwarz*) dar.

Ich bediene mich bei seiner Anwendung des hier abgebildeten Apparats.

Derselbe besteht

1. aus einem Glasgefäſs *A*, welches zur Aufnahme 1) des zu säuernden Alkohols und 2) der mit Platinmohr ½ oder eine Linie hoch bedeckten Uhrgläser *a a*, wovon jedes auf einem gläsernen Dreifuſse ruhet, bestimmt ist.

2. aus einer tubulirten Glasglocke, womit das Gefäſs *A* bedeckt ist. Die Tubulatur, welche noch durch eine weite Glasröhre verlängert werden kann, bleibt offen, damit die desoxydirte Luft entweichen und frische Luft einströmen könne.

Man gieſst in das Gefäſs *A* so viel Alkohol oder Branntwein, daſs der Boden des erstern etwa 2 bis 3 Linien hoch mit letzterm bedeckt wird, und befördert die Verdampfung des Alkohols dadurch, daſs man an die innere Oberfläche des Gefäſses *A* ein 3 bis 4 Zoll breites und eben so hohes Stück Druckpapier, welches bis auf den Boden hinabreicht, damit der Alkohol capillarisch aufgepumpt werde, anlegt. Dann befeuchtet man den Platinmohr ganz schwach mit Wasser oder Essigsäure, damit derselbe sich in der Alkohol-Atmosphäre nicht entzünde, und senkt hierauf die Uhrgläser, welche mit dem Platin-

mohre bedeckt sind, in das Gefäfs *A*. Letzteres wird endlich mit der Glocke *B* bedeckt und das Ganze an einen lichten Ort gestellt, wo Alles so lange stehen bleibt, bis der an der Oeffnung der Tubulatur anlangende Dampf nicht mehr nach Sauerstoffäther, sondern so stechend, wie die schwefelige Säure, nach reiner Essigsäure riecht, worauf der gesäuerte Alkohol ausgegossen und durch eine neue Quantität frischen Alkohols ersetzt wird. So verfährt man fortan und so lange, als man Essigsäure darstellen will.

Geht man auf die beschriebene Art zu Werke, so gewinnt man jedesmal die reinste Essigsäure und so zugleich die Ueberzeugung von der Wahrheit dessen, was ich schon früher über diesen Gegenstand öffentlich bekannt gemacht habe.

Ich weifs nicht, wer zuerst auf den Gedanken gekommen, Essigsäure im Grofsen durch *glühendes* Verbrennen des Alkohols am Platindraht oder Platinschwamm erzeugen zu wollen. Es läfst sich fast *a priori* darthun, dafs ein solcher Versuch mifslingen mufs, weil im Prozefs des glühenden Verbrennens des Alkohols der gröfste Theil des letztern in Kohlensäure und Wasser, und nur ein sehr kleiner Theil desselben in Essigsäure und eine eigenthümliche, stechend riechende Materie, welche die Essigsäure unbrauchbar macht, verwandelt wird. Einen solchen Gedanken sollte man nicht publiciren, sondern ihn als Irrthum *ad acta* legen.

Unser Freund *C. G. Gmelin* behauptet, dafs bei der Destillation des verdünnten Alkohols (des Branntweins) mit Schwefelsäure und Braunstein Ameisensäure gebildet werde. Ich habe diesen Versuch nach

seiner Vorschrift wiederholt und gefunden, daſs das Destillat nichts Anderes sey, als ein Analogon von Lampensäure, d. h. Essigsäure, vermischt mit einer stechend riechenden Materie, welche unter Mitwirkung von Wärme das in Salpetersäure aufgelöste Silberoxyd und Quecksilberoxydul reducirt. Vermischt man nämlich das Destillat mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht alsbald eine weiſse krystallinische Masse; erhitzt man hierauf das Ganze bis zum Sieden, so löst sich die krystallinische Masse auf; es wird ein Theil des aufgelösten Oxyduls reducirt, ohne daſs dabei ein bemerkbares Aufbrausen Statt findet, und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt essigsaures Quecksilberoxydul in weiſsen glänzenden Schuppen. Dieses Salz bildet sich jederzeit, wenn eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit wässeriger Essigsäure vermischt wird; wendet man statt der letztern wässerige Ameisensäure an, so erfolgt kein krystallinisches Salz, aber das Gemisch brauset, giebt Kohlensäuregas aus und läſst metallisches Quecksilber fallen, wenn man es bis zum Sieden erhitzt; man kann daher mit Hülfe von salpetersaurem Quecksilberoxydul schnell erfahren, ob man Essigsäure oder Ameisensäure vor sich habe.

Es ist merkwürdig, daſs der Alkohol bei allen verschiedenen Oxydationsprocessen — die oxydirende Bedingung bestehe in Chlorsäure, oder in Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, oder in Platinmohr und Sauerstoffgas — nie in Ameisensäure, sondern allezeit in Essigsäure verwandelt wird, während die Weinsteinsäure, der Zucker und andere diesem analoge

Substanzen bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein keine Essigsäure, sondern Ameisensäure liefern. Man wird hierdurch bestimmt, den Alkohol oder vielmehr die brennbare Grundlage desselben (das $\overset{2}{C}\overset{4}{H}$) als das Radical der Essigsäure zu betrachten. Bei der Erzeugung der Ameisensäure aus Zucker treten als Nebenproducte 1) eine grofse Quantität Kohlensäure und 2) eine eigene flüchtige, höchst stechend riechende Materie auf, welche letztere im entwässerten Zustand ölartig, von gewöhnlich gelber Farbe und mit einem dem Cassiaöl ähnlichen Geruch begabt erscheint. Man erhält diese eigenthümliche Materie isolirt, wenn die mit derselben beladene künstliche Ameisensäure mit einem basischen Oxyde gesättigt, dann die neutrale Flüssigkeit bis zur Hälfte ihres Umfanges abdestillirt und das Destillat hierauf über eine Menge Chlorcalcium, welche hinreicht alles Wasser zu binden, abgezogen wird. Das gewonnene Oel ist specifisch schwerer als Wasser, löst sich nach und nach in demselben auf und theilt ihm seinen Geruch mit.

Die ätherische Lampensäure, gewonnen durch *glühendes* Verbrennen des Aethers am Platinschwamm, enthält weder Essigsäure noch Ameisensäure, sondern ist, wie es scheint, eine Säure eigener Art. Sie reducirt zwar, unter Mitwirkung äufserer Wärme, das in Salpetersäure aufgelöste Quecksilberoxydul, veranlafst aber dabei kein bemerkbares Aufbrausen, und bildet damit auch kein, dem essigsauren Quecksilberoxydul analoges, Salz.

Auch in dem Safte von *Sempervivum tectorum* ist eine Säure enthalten, welche auf nassem Wege

die Oxyde der edlen Metalle reducirt; aber dieselbe unterscheidet sich von der Ameisensäure, wofür ich sie anfangs gehalten, dadurch, daſs sie das salpetersaure Quecksilberoxydul weiſs niederschlägt; der Niederschlag wird, wenn man ihn mit der überstehenden Flüssigkeit erhitzt, schwarz und verwandelt sich in metallisches Quecksilber. Diese Säure ist flüchtig und bildet mit Bleioxyd ein leicht auflösliches Salz, kann daher von der sie begleitenden Apfelsäure, sowohl durch Destillation des Saftes mit Schwefelsäure, als auch durch Präcipitation desselben mit essigsaurem Bleioxyde, getrennt werden. Ihre anderweiten Eigenschaften konnte ich, wegen Mangels an einer hinreichenden Quantität Hauslauchs, noch nicht erforschen.

Man sieht hieraus, daſs es viele Säuren giebt, welche auf nassem Wege die Oxyde edler Metalle reduciren, und daſs man daher von einer solchen Reduction nicht sogleich auf das Daseyn der Ameisensäure schlieſsen dürfe.

Auch die Essigsäure wird nach *C. Gmelin's* und meinen Erfahrungen nicht in Ameisensäure verwandelt, wenn man sie mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, und man darf sich daher nicht wundern, wenn in jedem Oxydationsprocesse des Alkohols immer nur Essigsäure gebildet wird. *Beissenhirz* will bei der Destillation des essigsauren Kalkes mit Schwefelsäure und Braunstein etwas Bernsteinsäure erhalten haben. Einer meiner fleiſsigen Zuhörer, Herr *Plümacher* aus Elberfeld, prüfte diese Angabe, erhielt aber blos Essigsäure, die im mit

Ammoniak gesättigten Zustande, weder das essigsaure Bleioxyd, noch die Eisenoxydsalze, fällte.

---

2. *Ueber Platinaschwamm und die, dessen Zündkraft völlig aufhebende, Eigenschaft der, mit Ammoniakgas vermischten, atmosphärischen Luft,*

von

Rudolph Böttger,

Candidaten der Theologie.

Oftmals schon ward ich von meinen Freunden in hiesiger Gegend, schriftlich sowohl, als mündlich ersucht, ihnen Platina - Zündmaschinen von einem in der Nähe wohnenden Mechanikus zu verschreiben, der im Rufe stand, Maschinen *der* Art ganz vorzüglich und für einen billigen Preis anzufertigen. Nach Verlauf von ungefähr 3 Jahren waren auf diese Weise mehr als 40 Stück solcher Feuerzeuge, theils unmittelbar durch mich, theils im Auftrage durch einen meiner Bekannten, verschrieben und mir überschickt worden. Es konnte nicht fehlen, dafs, da ich mich von jeher gern, und in meinen Mufsestunden oft mit Untersuchungen über verschiedene Gegenstände der Chemie und Physik beschäftigte, bei dieser Gelegenheit in mir auch der Wunsch entstehen mufste, die Bereitung des Platinaschwamms näher zu erforschen, um sowohl den mannigfachen kleinen Hindernissen, welche der Zündkraft des Schwamms oft entgegen zu wirken pflegen, auf die Spur zu kommen, als auch durch eigens zu diesem Zweck angestellte Versuche mich zu überzeugen, worin denn eigentlich die von den meisten Mechanikern auch noch jetzt vergeblich angewandten Hand-

griffe bei Bereitung des Schwamms bestehn, und worauf es bei der Darstellung desselben hauptsächlich ankomme. Ich fand nach oftmals deſshalb angestellten Versuchen, daſs es mit den sogenannten Handgriffen, die man dabei beobachten müsse, nicht gar sonderlich stehe, sondern daſs es bei Bereitung des Schwammes hauptsächlich auf den Gebrauch und die Anwendung möglichst *reiner* Ingredientien und eine pünctliche Befolgung der von *Doebereiner**) und anderen Chemikern angegebenen und beschriebenen Verfahrungsweise ankomme. Ich erhielt jedesmal einen trefflich zündenden Platinaschwamm, der, 10 bis 12 Wochen bei Seite gelegt und darnach selbst bei einer Temperatur von — 2° R. dem Knallgas-Strom einer Zündmaschine aussetzt, stets schnell erglühte und die auf ihn strömende Luft entzündete, wenn ich nach der von *Buchner* in seinem Repertorio angeführten Bereitungsweise verfuhr, und auſserdem jedesmal *gereinigten*, in destillirtem Wasser aufgelösten Salmiak zur Fällung des in der Säure aufgelösten Platinametalls, und *destillirtes* Wasser zum Auswaschen des Präcipitats anwandte.

Je *öfter* ich den citronengelben Niederschlag auswusch, und ihn zuletzt noch in sehr verdünnter Schwefelsäure auskochte, desto schnell zündender ward nachher der Schwamm. Wusch ich den Niederschlag nur 1 bis 2 mal aus und glühte ihn darauf in einer Weingeistflamme, so fiel der Schwamm *schwärzlich* grau aus und entzündete auf ihn strömendes Wasserstoffgas erst nach Verlauf von mehreren Secunden, und wenn ich ihn einige Tage bei

*) *Doebereiner* zur pneumat. Ch. Th. IV. Jena 1824.

Seite gelegt hatte und alsdann prüfte, oft gar nicht; wusch ich dagegen den Niederschlag 6 bis 8 mal tüchtig aus, und war bei der Bereitung desselben sonst nichts von mir aufser Acht gelassen und vernachlässigt worden: so erhielt ich stets beim Ausglühen eine *weifs* graue Masse, die äufserst schnell den auf sie geleiteten Luftstrom entzündete, und die Zündkraft, selbst wenn ich den Schwamm viele Monate hindurch nicht gebrauchte, durchaus nicht verlor, dabei ziemlich fest unter sich zusammenhing, weniger zerstörbar war, und fast gar keine Feuchtigkeit aus der Atmosphäre in sich aufnahm.

Ein ganz eigener, mir wenigstens noch nicht vorgekommener, Umstand veranlafste mich vor Kurzem, den Nutzen und die Brauchbarkeit der Platina-Zündmaschinen, wovon ich mich bis dahin völlig überzeugt zu haben glaubte, beinahe ganz in Zweifel zu ziehen. Ein auf der in meiner Nähe liegenden Königl. Domaine wohnender junger Mann, dem ich vor etwa einem halben Jahr ein Platina-Feuerzeug verschrieben hatte, bat mich seit der Zeit schon zum viertenmal um Uebersendung eines neuen gut zündenden Schwammes, wobei er in einem defshalb an mich gerichteten Schreiben zugleich bemerkte, dafs das Feuerzeug seines in demselben Hause wohnenden Freundes ununterbrochen gut, das seinige dagegen stets nur dann gehe, wenn er vor dem Gebrauche desselben jedesmal erst das herausströmende Wasserstoffgas mit einem brennenden Fidibus anstecke, dafs ihm daher eine Platina-Zündmaschine, wenn anders ich den Fehler nicht zu beseitigen wüfste, durchaus nichts nützen könne. Ich schickte ihm von

Neuem einen sehr gut zündenden Schwamm, mit dem Bemerken, daſs, wenn auch dieser seine Dienste versagen sollte, das nachtheilig Einwirkende vielleicht in der feuchten Stubenluft zu suchen sey. Ich rieth ihm in diesem Falle Tags über die Maschine vor seinem Fenster den Sonnenstrahlen auszusetzen. Auch dieſs wollte nichts helfen. Ietzt beschloſs ich von dem sonderbaren Vorfalle mich selbst zu überzeugen, und ging in dieser Absicht hin zu meinem Freunde. Gleich beim Eintritt in dessen Stube wehte mir eine schwach nach Ammoniak riechende Zimmerluft entgegen, der ich jedoch in dem ersten Augenblicke keine nachtheilige Einwirkung auf die Zündkraft des Platinschwamms zuschreiben mochte. Ich untersuchte jetzt den Schwamm, und fand, daſs das Draht-Gekräusel vor demselben in bester Ordnung, weder verbogen, noch der schwammigen Platinmasse beraubt war. Hierauf nahm ich ihn aus der Kapsel, worin er vermittelst eines kleinen Klemmringes befestigt war, heraus, und glühte ihn langsam aus, worauf er sogleich trefflich zündete.

Nach Verlauf von ungefähr 8 Stunden, während welcher Zeit auf mein Ersuchen das Feuerzeug ungebraucht bei Seite gesetzt worden war, versuchte ich, ob der Schwamm jetzt wohl noch eben so schnell als vorher erglühen und das auf ihn strömende Gas entzünden würde; aber wie groſs war mein Erstaunen, da ich sah, daſs der Schwamm, auch wenn ich den Gasstrom mit kleinen Unterbrechungen und stoſsweise auf ihn leitete, seine Dienste *völlig versagte.* Jetzt blieb mir weiter nichts übrig, als die Ursache hiervon in der schwach nach Ammoniak riechenden

Luft des Zimmers, das gerade und unmittelbar über einem geräumigen Pferdestalle lag, in welchem sich stets eine grofse Menge Ammoniak durch die in Fäulnifs übergehenden thierischen Stoffe erzeugte, zu suchen. Meine Vermuthung schien sich immer mehr zu bestätigen, denn dieselbe Maschine, die in der eben erwähnten Stube *nicht* zündete, versagte in der *meinigen nie* ihre Dienste. Um mich jedoch vollkommen zu überzeugen, dafs ammoniakhaltige Luft die Zündkraft des Platinaschwamms gänzlich aufhebe und zerstöre, öffnete ich gleich bei meiner Nachhausekunft ein mit Ammonium causticum gefülltes Gläschen, hielt dasselbe ein Paar Secunden lang geöffnet dicht vor die Platinaschwamm-Kapsel meines äufserst schnell zündenden Feuerzeugs, und fand zu meiner Freude, dafs das, was ich Anfangs nur vermuthete, sich wirklich auch bestätige. Späterhin machte ich noch einige hierauf Bezug habende Versuche, liefs z. B. nur einige wenige Tropfen von Ammonium causticum in meiner Stube verdunsten, und das Resultat war fast dasselbe, je nachdem die atmosphärische Luft mehr oder weniger mit Ammoniakgas vermischt war.

Sollte es defshalb nicht auch rathsam seyn, eine Platina-Zündmaschine nie in's Schlafzimmer hinzustellen? Eines Theils wird hier die Luft durch's Ein- und Ausathmen der Menschen feucht, andern Theils durch das Stehenlassen eines oder mehrerer Nachtgeschirre verdorben und mit mancherlei die Zündkraft des Platinschwamms vernichtenden ammoniakhaltigen Gasarten vermischt.

Forsthaus *Reifenstein* bei *Dingelstädt*
(Regierungsbezirk Erfurt) im August 1831.

Nachschreiben,

von

J. S. C. Schweigger.

Herr *Böttger*, Candidat der Theologie, der vor wenigen Jahren einer meiner theilnehmenden Zuhörer war in den Vorlesungen über Experimentalphysik und also nicht zu denjenigen Theologen gehört, welche aus gar grofser Liebe, wie sie vorgeben, zu dem einem Buche Gottes das andere (das der Natur) vernachlässigen und fast vornehmthuend hinwegschieben, — Herr Candidat *Böttger* hatte die Güte, mir zugleich mit vorhergehendem kleinen Aufsatz auch eine Probe des von ihm bereiteten Platinazündschwammes zu übersenden. Obwohl dieser Platinaschwamm wenigstens 3 bis 4 Wochen nach seiner Absendung ungebraucht geblieben war: so entzündete er doch augenblicklich bei der ersten Berührung das Hydrogen und war also vollkommen gut, ja von ausgezeichneter Güte. Sogleich aber verlor er, ganz wie Herr *Böttger* beobachtet hatte, die Fähigkeit, auch nur schwach glühend zu werden selbst durch einen anhaltenden Hydrogenstrom, sobald er in eine Atmosphäre von Ammoniak eingetaucht wurde.

Diese Beobachtung des Hrn. *Böttger* verdient um so mehr die Aufmerksamkeit der Physiker, da die Dämpfe von Salpetersäure, Chlor, rauchender Schwefelsäure und phosphoriger Säure nicht dasselbe bewirken, sondern nur (vielleicht wegen beigemischter Feuchtigkeit) eine Schwächung hervorbringen, so dafs (wenn man stofsweise Hydrogen zuströmen läfst) erst bei dem dritten, fünften oder zehnten Anhauch von Knallluft die Entzündung erfolgt, nachdem zuvor die eingesaugte dunstförmige Säure bei der beginnenden Erwärmung verdampft ist. Man kann daher einem durch Ammoniak der Zündkraft beraubten Platinaschwamme diese Kraft wiedergeben durch Eintau-

chung in eine salpetersaure oder Chlor-Atmosphäre und sieht dann bei beginnender Erwärmung des Platinaschwamms im zuströmenden Knallgas Dämpfe aufsteigen von salpetersaurem Ammoniak, oder Salmiak, und gleich darauf die Entzündung erfolgen.

Taucht man indeſs den Platinaschwamm, statt in reines Ammoniak, vielmehr in Schwefelammoniakdunst: so stellen Dämpfe von Salpetersäure oder Chlor die Zündkraft nicht wieder her, wenigstens nicht durch eine etwa auf 2 oder 3 Minuten beschränkte Einwirkung. Dasselbe gilt, wenn man durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Dämpfe von Schwefelalkohol, die hier sehr rasch und kräftig wirken, die zündende Kraft des Platinaschwamms zerstört. Ja sogar ölerzeugendes Gas zerstört diese zündende Kraft in *gemeiner Temperatur* des Platinaschwamms in dem Grade, daſs ich sie wenigstens in zwei Versuchen weder durch rothe salpeterigsaure Dämpfe, noch durch Chlor bei einer Eintauchung, die gewiſs vier Minuten dauerte, wieder herstellen konnte.

Daſs die verschwundene Kraft wiederkehrt bei dem Durchglühen des Platinaschwamms ist unnöthig zu erinnern; ja es reicht schon eine viel geringere Temperatur hin, um die Zündkraft, wenn auch geschwächter, wieder hervor zu rufen.

Dem Dargelegten gemäſs würden also die im hohen Grad elektropositiven, d. h. die vorzugsweise dem negativen Pole der elektrischen Säule sich anschlieſsenden, Stoffe die Zündkraft des Platinaschwamms vermindern, während die im hohen Grade vom positiven Pol angezogenen Körper von entgegengesetzter Wirksamkeit sind. Man versteht nun, warum es nicht gelang, Schwefelwasserstoffgas, oder Ammoniakgas, durch Platina zur Verbindung mit Sauerstoff anzuregen, während dagegen Platinaschwamm bei gewöhnlicher Temperatur Verbindung des Kohlenoxydgases mit Sauerstoff und Zersetzung des Sal-

petergases durch Wasserstoffgas veranlafst; aber Platinaschwamm bis zu 300° erhitzt werden mufs, wenn er ölbildendes Gas zur Verbindung mit Oxygen bestimmen soll.

Zu erinnern ist hier auch an die Versuche von *Dulong* und *Thenard**), welche schon beobachteten, dafs warme und selbst kalte Salpetersäure, worein man einen zuvor geglühten dünnen Platinadraht einige Minuten legt, die Zündkraft desselben erhöht, wenn derselbe nachher bei 200 Grad getrocknet wird, während unter gleichen Bedingungen Kali, Natron und Ammoniak nicht dasselbe vermögen, „obwohl diese Alkalien," fügen sie bei, „dem Platinadrahte das Erhitzungsvermögen *nicht* benehmen, welches ihm durch Berührung mit Salpetersäure ertheilt worden ist." Man übersehe jedoch nicht, dafs bei diesen Versuchen der Platinadraht nach Eintauchung in die genannten, nicht im dunstförmigen, sondern flüssigen Zustand angewandten, Auflösungen stets bei 200° getrocknet worden war. Hierdurch entging den französischen Chemiker die Wahrnehmung des schärferen (vorhin dargelegten) Gegensatzes in Einwirkung elektropositiver und elektronegativer Körper auf die Zündkraft des Platins. Jedoch reichten ihre Versuche vollkommen hin, um darzuthun, dafs zur Hervorrufung der Zündkraft des Platinadrahts allein die vom positiven Pol angezogenen Körper und vorzugsweise die in hydroëlektrischer und elektromagnetischer Beziehung so kräftige Salpetersäure wirksam sey. Auf die Bedeutsamkeit dieses Satzes in hydroëlektrischer Hinsicht, machte ich schon gleich damals**) aufmerksam. Indefs man kann gewisse, hier zu berücksichtigende, feinere Beziehungen nicht verstehn, ohne Notiz zu nehmen von den galvanischen Combinationen, deren eigenthümliche, in Briefen an *Ritter* von mir darge-

---

*) S. *Journ. der Chem. und Phys.* Bd. 40. S. 233.

**) S. *Journ. der Ch. und Ph.* B. 40. S. 262—264.

legten, Erscheinungen sich nun vermittelst des elektromagnetischen Multiplicators sehr leicht und bequem darstellen lassen. Jedoch davon Notiz zu nehmen, kann allen denen, für welche nach alter gut deutscher Sitte blos das im Ausland Geltende Werth hat, nicht zugemuthet werden, weil ich mir noch nicht die Mühe genommen habe, die Abhandlung über diese Combinationen ins Französische zu übersetzen.

Also hinweg damit. Genug ist es, daſs, nach schärferer Darlegung des Gegensatzes zwischen der Einwirkung elektropositiver und elektronegativer Körper auf die Zündkraft des Platinaschwamms es nicht mehr möglich ist, bei Erklärung dieser Zündkraft blos auf die luftcondensirende Eigenschaft feiner Pulver sich zu berufen. Dieſs läugnet freilich kein Mensch, daſs die Verbrennung der Knallluft gerade ein Ausdruck der Condensation des Hydrogens und Oxygens zu Wasser sey. Aber es fragt sich eben, wodurch vorzüglich Platina diese Condensation bewirkt? Mit Recht fügt auch *Gmelin* *) jener Erklärungsweise die Bemerkung bei: „hiermit bleibt jedoch unerklärt, welche unbekannte Ursache dem Platin mit der Zeit diese Eigenschaft benimmt und warum dieselbe durch Glühen, oder Salpetersäure, wieder ertheilt wird.“ — Gerade also dieſs bleibt unerklärt, was aufgeklärt werden soll. Denn wenn nicht gerade dieſs als Hauptpunct betrachtet werden soll: so kann man allerdings hervorheben, daſs schon, vor *Doebereiner*, *Erman* **) beobachtet habe, wie allein 50° Temperatur im Platinadraht hinreichend war, nach einigen Augenblicken die Entzündung des Knallgases zu bewirken. Nur dieſs ist zu erinnern, daſs, in der Art ausgesprochen, diese Beobachtung unrichtig ist, weil beizufügen wäre, daſs neuer Platinadraht diese Eigenschaft durchaus nicht besitzt, in-

*) S. dessen treffliches *Handb. der theoret. Ch.* B. 1. S. 222.

**) S. Berzelius *Lehrb. der Ch.* B. 1. S. 189.

dem, wie eben *Doebereiner* zuerst gezeigt hat, erst vorhergehendes Glühen dem Platina diese eigenthümliche Kraft für einige Zeit mittheilt, wodurch wir in ein ganz neues Feld der Chemie geführt wurden, in welchem nicht mehr blos, wie bisher, von Stoffen, auf deren Vermehrung es nur ankäme, sondern von vorübergehenden diesen Stoffen durch Imponderabilien mitzutheilenden neuen chemischen Eigenschaften die Rede ist, ein Feld, das auf eine so schöne Weise erweitert wurde durch die merkwürdigen Eigenschaften der Pyrophosphorsäure*). Und hier ist nun jenes bei *Doebereiner's* Versuch vorhin erwähnte (auf Condensation von Gasarten durch die beliebte sogenannte allgemeine Körperanziehung sich beziehende) Erklärungsprincip gar nicht mehr anwendbar.

Wenn ich gerade an die Stelle jenes beliebten Princips der allgemeinen indifferenten Köperanziehung das der polarischen Anziehung setzte, woraus jene scheinbar indifferente ableitungsfähig ist, und die Erscheinungen der Krystallelektricität als allgemeine Körpereigenschaft auffafste: so waren es nicht einige wenige, sondern es waren ganze grofse Reihen von Erscheinungen**), an welche ich mich anschlofs. Und wenn auf dieses Princip die Condensation des Hydrogens und Oxygens zurückgeführt wurde, vorzugsweise durch Platina (das ohnehin gegen Electricität manche noch mehr aufzuklärende Beziehungen hinsichtlich auf Glühen, Schmelzen, Ladung — im *Ritter*'schen Sinne — zeigt): so waren es wenigstens nicht Hypothesen, von denen ich ausging, sondern Thatsachen, die ich zusammenstellte. Wundern aber mufste ich mich allerdings über die Einwendung: „dafs in einem Leiter, wie Metalle sind, ein solcher einige Zeit dauernder Gegensatz der beiden Elektri-

*) Vgl. *Wach's* Abhandlung über pyrophosphorsaure Ammoniakbittererde in der älteren Reihe dieses Journ. B. 59. S. 297. u. s. w. mit B. 60. S. 499.

**) Vgl. ebendaselbst S. 299. Anmerkung.

citäten an verschiedenen Puncten desselben nicht wohl denkbar sey." — Ist nicht die allbekannte Thatsache, dafs auch die reinste Zinkplatte, worauf man reagirende (mit noch so schwachen Salzlösungen befeuchtete) Papiere legt, positive und negative Pole zeigt*) der augenscheinlichste Beweis für den auch in

*) Sonderbar ist es, dafs dieselbe Nichtbeachtung dieses bekannten, zuerst von *Jäger* angestellten, Versuchs auch einen Einwurf gegen den Briefwechsel zwischen *Doebereiner* und mir veranlafst hat über Analogie zwischen Gährung und Galvanismus; einen Einwurf, den ich wohl längst hätte berühren sollen, weil er von einem von mir sehr hochgeachteten Manne herrührt, der früher gerade für diesen Versuch *Jäger's* sich interessirte und ihn weiter verfolgte. Nachdem nämlich zuerst blos im Allgemeinen von jener Correspondenz auf eine sehr ungünstig bezeichnende Weise gesagt war: „*Schweigger* hat einen Briefwechsel mit *Doebereiner* über die Grundursache der Gährung mitgetheilt; es liegt aufser dem Bereiche dieses Berichtes, darüber mehr zu berichten, als dafs jener da ist" — heifst es (um doch auch mit einem Argument aufzutreten gegen Verhandlungen, worin einzig und allein von Thatsachen die Rede ist) nach einigen Jahren an einem andern Orte: „*Schweigger* hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs das Ferment mit dem Zucker und Wasser eine Menge kleiner elektrischer Paare, die überall in der Flüssigkeit verbreitet seyen, bilde. Aber diese Ansicht kann nicht richtig seyn, denn hier sind nur zwei Elemente zu solchen Paaren, Ferment und Zuckerauflösung, verbunden, von denen das eine in flüssiger Form auf allen Seiten gleichförmig das andere umgiebt und dadurch jede Art Wirkung von Contactelektricität verhindert, die darauf beruht, dafs ein fester Körper auf beiden Seiten ungleich afficirt wird." — Dafs zum Galvanismus drei Körper erforderlich seyen (woran eben durch diesen letzten Satz erinnert werden soll) ist so bekannt, dafs man wohl voraussetzen kann, es sey einem, der sich mit der Elektricitätslehre nur einigermafsen beschäftiget hat, solches nicht ganz unbekannt geblieben. Indefs ist es rathsam, nebenbei (wenn auch nicht an die zuerst von mir blos aus zwei Leitern vermittelst Temperaturverschiedenheit construirten elektrischen Ketten) doch an jenen oben erwähnten Versuch *Jäger's* zu denken, wo Salzauflösung und Zinkplatte zusammenwirken, wo also, eben so wie bei der Gährung, *scheinbar* nur zwei Körper thätig sind, während durch die Art, wie *Jäger* experimentirte, so leicht die Contactelektricität zur Erscheinung zu bringen ist. Auch hat neuerdings mein achtungswerther College, Herr Professor *Kämtz*, in seiner schönen Abhandlung über vegetabilische Ketten, auf eine ihm eigenthümliche interessante Weise durch einen directen Versuch gezeigt, dafs Ferment und Zucker in Contact gebracht, wirklich eine elektrische Kette geben, wie sol-

metallischen Leiter auftretenden und fortdauernden Gegensatz der beiden Elektricitäten? Und zeigt nicht die thermoëlektrische Kette, auch ohne Einmischung chemischer Zersetzung, denselben, eine Zeit lang fortdauernden, elektrischen Gegensatz in vollkommen metallischen Leitern? Ja schon *Volta's* Contactversuche thun dasselbe dar, indem wenn z. B. Zink und Kupfer im metallischen Contacte sich befinden, Zink, wie das Elektrometer zeigt, fortwährend positiv, Kupfer negativ ist, ohne daſs die groſse Leitungsfähigkeit der Metalle den elektrischen Gegensatz aufhebt. Der Begriff Elektricitätsleiter ist und bleibt ja ein bloſs relativer. Dieſs nur will ich noch beifügen, daſs die schönen Versuche über Ladung der Metalle, wobei gerade die edlen Metalle, wie Platina und Gold, durch gröſsere Ladungsfähigkeit und länger ausdauernde Kraft sich auszeichnen, noch lange nicht genugsam gewürdigt sind. Ich meine die schönen Versuche von *Gautherot* und *Ritter*, womit andere eben so interessante von *Hisinger* und *Berzelius**) in Verbindung zu bringen sind. Die Versuche von *Marianini***) haben blos gezeigt, daſs man im Widerspruche gegen *Ritter* sich das Disputiren viel zu leicht machte und allzuschnell mit der Erklärung fertig war, während *Ritter* vollkommen Recht hatte von einer Ladung der Metalle zu sprechen. Aber, möchte nun jemand in diesem Zusammenhange fragen, wie verhält sich die Zündkraft des *positiv geladenen* Platinaschwammes zu der des *negativ geladenen?*

Jedoch diese Frage wäre (was vor Anstellung

---

ches schon älteren, zum Theile selbst *Volta*'ischen, Versuchen gemäſs, nicht anders zu erwarten war. Uebrigens war es in jener Correspondenz mit *Doebereiner* (der wohl über *Gährung* die erste Stimme hat unter den jetzt lebenden wissenschaftlichen Chemikern, weil er am meisten im Groſsen und Kleinen darüber experimentirte) zum Theil um praktische, auch von einigen Praktikern seit der Zeit benützte, Gesichtspuncte zu thun. Was mich aber anlangt, so bin ich weit entfernt irgend einer Theorie einen andern Werth beizulegen, als den, zur Hervorrufung neuer Thatsachen Veranlassung zu geben, wodurch die Theorie entweder widerlegt, oder besser ausgebildet wird. Eben deſswegen haben aber auch Thatsachen blos dann einen wissenschaftlichen Werth, wenn sie nicht isolirt aufgefaſst, sondern mit anderen zu einer Gruppe zusammengestellt werden, um in Verbindung mit denselben einen geistigen Anblick (eine Theorie) darzubieten.

*) S. *Gehlens* N. allg. Journ. d. Chem. Berl. 1803. B. 1. S. 133—135.

**) *Vgl. Jahrb.* der Ch. u. Ph. 1827 B. 1. S. 300—320 u. 452—470.

des Versuches wohl zu erwägen), genau genommen, nicht einmal richtig in der Art ausgedrückt; wie denn überhaupt die gewöhnliche Sprache von Alkalien als elektropositiven und Säuren als elektronegativen Körpern blos der Ausdruck einer einzelnen Erscheinung an der *Volta*'ischen Säule, aber völlig im Widerspruch ist mit dem ganzen Geiste der Elektricitätslehre, deren wesentliches Princip es ist, dafs die beiden Elektricitäten eben so unzertrennlich, als nördlicher und südlicher Magnetismus. Abgesehn aber auch davon, so würde man bei dem Elektrisiren des Platinaschwamms in Salzauflösungen kaum erwarten können mehr zu sehn, als was auf dem vorhin betretenen Wege viel leichter zu zeigen ist. Man könnte zwar sich der Salzauflösungen enthalten und allein destillirtes Wasser anwenden, das freilich ein sehr schlechter Leiter ist. Noch hinderlicher aber würde auf alle Fälle die schlechte Leitungsfähigkeit metallischer Pulver seyn, so dafs also der Hauptstrom nicht durch den Platinaschwamm, sondern durch den Platinadraht, welcher den Platinaschwamm umgiebt, gehen müfste. Das Austrocknen des durchnäfsten Platinaschwamms würde aufs Neue die Versuche verwickelt und zweideutig machen. Also zu den etwas mühseligeren Versuchen mit feinen Platina-Gold- und Silber-Drähten müfste man zurückkehren, welche man nach Art *Ritter's* auch als verbindende Glieder zwischen zwei feuchten Leitern brauchen könnte, um wirklich polarische Ladung hervorzurufen. Ein Anfang zu dieser galvanischen Reihe von Versuchen ist gewissermafsen schon von *Dulong* und *Thenard* gemacht, welche Platina, Gold und Silber mit Zink fällten und zwar, wie sie versichern, mit gutem Erfolge für die zündende Kraft, wobei aber zugleich in Betrachtung die entstehenden Legirungen kommen können, welche elektrische Polarität durch Contact heterogener Metalle hervorrufen*).

Vermischte Notizen und Correspondenz-Nachrichten.

1. *Eisen- und Zinkoxydkrystalle auf trocknem Wege***).

Herr von *Haldat* zu Nancy hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs beim Hinüberleiten von Wasserdämpfen

*) Vgl. Journ. d. Chem. und Phys. ältere Reihe B. 40. S. 236. wobei aber auch zu berücksichtigen, was in jener vorhin in der Note erwähnten Correspondenz mit *Doebereiner* (B. 41. S. 463.) gelegentlich angemerkt wurde.

**) Aus den Ann. de Ch. et de Ph. T. XXXXVI. 70.

über glühendes Eisen und Zink, das entstehende Metalloxyd sich in krystallinischer Form absondert. Derselbe bedient sich nämlich, Behufs der Wiederholung des *Lavoisier*'schen Versuches vor seinen Zuhörern, eines Bündels weichen Eisendrahtes, wo die einzelnen Dräthe gegen zwei bis drei Millimeter im Durchmesser haben, unter dem Hammer abgeplattet, und an beiden Enden und in der Mitte zusammengebunden sind. An das eine Ende des Bündels ist außerdem noch ein langer Draht desselben Metalls befestigt, welcher aus der Röhre hervorragt und dazu dient, das Bündel bequem aus der Röhre herauszuziehen, um es in Gegenwart der Zuhörer zu wägen. Auf der Oberfläche dieser Blätter sondern sich nun die hier in Rede stehenden Krystalle ab, welche um so mehr entwickelt erscheinen, je länger die Operation fortgesetzt worden ist. Ihre Größe betrug wohl zuweilen 2 bis 3 Millimeter; sie besitzen einen starken Glanz und ähneln, durch die Loupe betrachtet, ganz den Krystallen von der Insel Elba oder von Framont; gleich wie gewisse Gruppen Eisenglanzes jener Gegenden stellen diese Krystalle im Allgemeinen Rhomboëder dar, welche sich gegenseitig bedecken, denselben Glanz, dieselben Farben und überhaupt so viel Aehnlichkeit mit jenen darbieten, als nur immer zwischen Natur- und Kunstproducten gefunden werden kann.

Die Oxydation des Zinks erfordert der größern Schmelzbarkeit dieses Metalles wegen mehr Behutsamkeit in der Ausführung, gelingt aber gleichfalls. Man erhält das Zinkoxyd unter zwei verschiedenen Formen: theils als formlose Kügelchen, theils als Blätter, welche mit fast durchsichtigen, rhomboïdalen Krystallen, von honiggelber Farbe, bedekt sind.

Am Ende der Erzählung seiner Beobachtung schließt Herr von *Haldat* derselben noch folgende Betrachtung an:

Wenn man, außer den Grenzen der Beobachtung tretend, unter den großen Operationen der Natur nach Analogien mit dem eben beschriebenen Processe forschen wollte, so wäre es ohne Zweifel in den vulkanischen Ausbrüchen, wo dieselben gefunden werden dürften. Das Wasser, welches bei den großen Veränderungen der Erdkugel eine so wichtige Rolle spielt, muß in der That im Dampfzustand eine bestimmte Wirkung auf die, durch seine Expansivkraft aus dem Schooße des Erde hervorgedrängten, und durch die sich entwickelnde Wärme glühend erhaltenen, Metalle ansüben. Jene zahlreichen und mannigfaltigen Krystallisationen des Eisens, welche man in den Höhlen der Vulkane findet, und in so großer Menge in der Nähe von Clermont und besonders am Puy-de-Dôme, am Nid-de-la-Poule, in den Brüchen von Volvic und an der Ausströmung des Puy-de-Pariou sammelt, würden einen solchen Ursprung haben.

---

2. *Ueber das Salicin und die Weiden-Untersäure,*

von

Dr. *J. E. Herberger).**

Ich habe im ersten Hefte des *Geiger-Liebig*'schen Magazins eine Kritik meiner Untersuchungen über die Natur des Salicins von Seiten des Herrn Prof. *Liebig*, und im letzten Hefte Ihres Jahrbuchs eine kurze Andeutung dieser Kritik von Seiten des Hrn. *Duflos* gelesen.

*) *Aus einem Briefe an den Herausgeber.*

Ich erkenne und achte in jener Kritik den Geist der Unpartheilichkeit und selbst des Wohlwollens, und freue mich, der Aufmerksamkeit des eben so berühmten als hochverdienten Verfassers derselben gewürdigt worden zu seyn. Dankend stimme ich in dieses Meisters Lehren ein; aber wenn Herr Prof. *Liebig* glaubt, ich habe den Muth nicht gehabt, nach Wahrheit, und einzig nach dieser, zu streben, ich habe zu sehen *geglaubt*, was in der Wirklichkeit nicht existirte, so wird es mir gestattet seyn, diesem zu widersprechen. —

Es ist thatsächlich wahr, daſs ich mittelst Salicin und Säuren, namentlich Hydrochlorsäure, Schwefelsäure u. a. m. vollkommen trockene, sich mitunter in ihren äuſsern Verhältnissen schon etwas von einander unterscheidende Verbindungen erhalten habe, die von mir erst kürzlich wieder, unter den Augen des Herrn Hofr. *Buchner*, auf ihren Säure-Gehalt geprüft worden sind. Von den genannten Säuren hätte sich doch fast erwarten lassen sollen, daſs sie keine *trockene* Massen mit dem Salicin darzustellen vermöchten, ohne durch einen Grad chemischer Anziehung gebunden zu werden. Ich habe übrigens nicht untersucht, (und meine Zweifel darüber durch den Ausdruck: *untersalzige* oder *salzartige*, nicht salzige, Verbindungen schon hinlänglich angedeutet) ob diese Untersalze auf stöchiometrischen Gesetzen beruhen. Jedenfalls dürfte es nicht auffallend erscheinen, vermöge dieser Reactionen auf den Gedanken geleitet worden zu seyn, daſs chemische Thätigkeit in diesen Fällen — wenn auch nur in schwachem Grade — sich wirkend gezeigt habe.

Was die alkalische Reaction des Salicins anlangt, so habe ich mich gleichfalls davon überzeugt, daſs dieselbe in der That bei völlig reinem Salicin nie Statt findet; ohne Zweifel war bei meinen frühern Versuchen eine sehr geringe Spur Kalkes die Ursache der sehr schwachen Bläuung des gerötheten Lakmus-Papiers, wovon in meiner früheren Abhandlung (*Buchner's* Repert. XXXVII) die Rede war. Allein von der Nicht-Existenz der *Weiden-Untersäure* kann ich mich, ungeachtet der gewichtigen Gegenerinnerungen des verdienstvollen Herrn Prof. *Liebig*, noch immer nicht überzeugen. In der That scheint es mir unerklärlich, daſs eine Substanz, wie das Salicin, einen balsamischen Geruch zu äuſsern vermag, ohne zersetzt zu werden, und ohne doch auch nur den geringsten Grad von Flüchtigkeit in irgend einer Temperatur zu äuſsern, wenn man nicht annimmt, daſs sie noch einen kleinen Antheil eines heterogenen Stoffes enthalte. Ich habe indeſs in dieser Beziehung eine neue Reihe von Untersuchungen eingeleitet, die ich nach meiner baldigen Rückkunft nach München zu vollenden, und deren genau und streng geprüfte Resultate ich im Repertor. f. d. Pharm. mitzutheilen gedenke, um sie mit meinen früheren Versuchen in gehörigen Zusammenhang zu bringen.

Sollte der Erfolg dieser neuen Forschungen auch ungünstig für meine Ansichten ausfallen, so werde ich gerne der Erste seyn, meine etwa begangenen Irrthümer einzugestehen und zu beleuchten; für jetzt aber kann ich die Versicherung nicht unterdrücken, daſs ich meinen Bestrebungen im Gebiete der Chemie stets Wahrheit zum Grunde gelegt habe, und fortan auf sie, und nur auf sie allein, bauen werde.

Ottobeuern bei *Memmingen* am 8. Septbr. 1831.

Zur Elektricitätslehre.

An Thatsachen fortgeführte Nachweisung des Zusammenhangs, in welchem die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten galvanischer, insbesondere hydroëlektrischer Ketten unter einander stehen,

von

G. S. Ohm.

Einleitung.

Der meiner mathematischen Bearbeitung der galvanischen Kette beigefügte *Anhang* hatte es sich zur Aufgabe gemacht, den Zusammenhang der *besonderen Modificationen*, welche in hydroëlektrischen Ketten zu so vielen und auffallenden Eigenthümlichkeiten Anlaſs geben, mit den im eigentlichen *Körper* jener Schrift abgehandelten *allgemeinen Gesetzen* aufzudecken; allein die zahlreichen Schwierigkeiten, welche sich einer rein theoretischen Behandlung dieses Gegenstandes entgegen stellen, und hauptsächlich darin ihren Grund haben, daſs fast alle zu einem sichern Gang erforderlichen experimentalen Arbeiten so gut wie nicht vorhanden sind, bewogen mich damals, von jeder weitern Ausführung der nur eben angefangenen Unternehmung abzustehn, um hier nicht, wie jener Anhang sich ausdrückt, durch das Aufeinanderfolgen einer Menge problematischer Materia-

lien in eine philosophische Frage zu verirren. In der That fordert eine umsichtige Durchführung dieser Unternehmung neue experimentale Bestimmungen in so groſser Anzahl, und, was noch schlimmer ist, diese Bestimmungen sind von so zarter Natur und verlangen eine so sorgsame Auswahl der Mittel, daſs ich an die Wiederaufnahme und weitere Ausbildung jenes ersten Versuches für jetzt noch nicht denken darf. Nach meinem Ermessen sind jedoch schon minder schwer zu enträthselnde Thatsachen vollkommen hinreichend, den ganzen Inhalt des in einer hydroëlektrischen Kette sich gestaltenden innern Hergangs in einem unsern heutigen Erfahrungen entsprechendem Umfange klar an den Tag zu legen; und da auf diesem Wege, wenn ich mich nicht täusche, eine Wiedervereinigung der seither aus einander getretenen Ansichten sicherer noch, als durch weniger nah liegende Betrachtungen, zu erzielen seyn wird: so habe ich gegenmärtige Arbeit in der Absicht unternommen, die Lösung obiger Aufgabe von einer andern Seite anzugreifen, indem ich sie jetzt auf nichts als reine Erfahrungssätze stütze, und daran weiter fortführe. Wenn ich noch immer, auſser dem Leitungswiderstande und der Spannung, unter keinem Namen, irgend ein drittes Element als Grundbedingung galvanischer Erscheinungen zuzulassen mich veranlaſst sehe, so darf ich hoffen, daſs man darin nicht ein blos eigensinniges Beharren in der einmal ausgesprochenen Meinung wahrnehmen werde, indem ich nichts versäumt habe, den eigentlichen Wendepunkt der ganzen Untersuchung durch Thatsachen in hinreichender Menge recht deutlich zu bezeichnen.

Zwar habe ich mir zu keiner Zeit verhehlt, daſs mein Vorhaben mit einem Heere von Schwierigkeiten der schlimmsten Art zu kämpfen habe, von denen die einen aus der Proteusnatur des Gegenstandes selbst hervorgehen und unvermeidlich sind, die anderen hingegen aus vorgefaſsten Meinungen entspringen, die in einer nicht geringern Fruchtbarkeit des menschlichen Geistes ihre Quelle haben, und uns nicht selten vom Ziel ab auf Irrwegen herum führen; allein, wer es mit der Wahrheit redlich meint, muſs sich auf Widerstand aus allen Ecken ohnehin gefaſst machen. Um jedoch den Hindernissen der zweiten Art, insofern sie in mir selber Platz genommen haben könnten, möglichst auszuweichen, habe ich die Mühe nicht gescheut, alle diejenigen Thatsachen sorgsam zu prüfen und vielleicht aufzuhellen, deren Dunkel am meisten dazu geeignet war, vom geraden Weg abzulenken. Da die Resultate, welche ich auf solche Weise nach und nach zu meiner eigenen Belehrung gesammelt hatte, auch wohl der Beachtung eines gröſsern Publicums mir nicht ganz unwerth schienen, so habe ich die reiferen darunter ausgesucht und in zwei Aufsätzen mitgetheilt, von denen der eine über die Natur der unipolaren Leiter*), der andere über den elektrischen Zustand der einfachen, geschlossenen galvanischen Kette handelt. In diesen Mitheilungen, deren Beherzigung ich dem Lesen der gegenwärtigen Abhandlung vorausgegangen wünsche, habe ich mich überall und stets nur auf das streng Nothwendige beschränkt, sowohl weil gerade nur die einfachsten experimenta-

*) In d. Jahrb. N. R. XXIX. S. 385. u. XXX. S. 32.

len Untersuchungen am besten das Wahre eines Gegenstandes aufzuschliefsen vermögen, als auch weil ich die Gewifsheit erlangt hatte, dafs jene Nachforschungen, wenn sie in zweckmäfsigerer Art unternommen werden, ein noch höher aufgestecktes Ziel erreichen können, wefswegen ihre weitere Ausführung besser einem dazu geeigneteren Manne überlassen bleibt. Zur Erzielung gröfserer Anschaulichkeit und Erleichtrung, habe ich das Folgende unter verschiedene Rubriken gebracht, so dafs ich einige, höchst einfache, mathematische Ausdrücke zu gebrauchen um so weniger Anstand genommen, als es den Anschein nimmt, dafs die künftige Physik sie unter ihren Schutz stellen werde.

Allgemeine Gesetze der galvanischen Kette.

Jene charakteristischen Besonderheiten, welche an der hydroëlektrischen Kette beobachtet und mit den verschiedenen Namen des Wogens, der Ladung, des ungleichen Einflusses der positiven und negativen Erregungsflächen u. dgl. belegt worden sind, befinden sich stets im Gefolg einer stark in die Sinne fallenden Veränderlichkeit der Erscheinung, von der man keineswegs annehmen kann, dafs sie aus zufälligen, dem Wesen solcher Ketten fremden Ursachen hervorgehe. So wie man aber eine im Wesen des galvanischen Prozesses gegründete Veränderlichkeit der Erscheinung einzuräumen sich gezwungen sieht, wird damit auch zugleich die Nothwendigkeit einer Trennung der gesammten galvanischen Erkenntnisse in zwei von einander gänzlich unabhängige Theile

zugegeben, was um so mehr unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, weil ohne diese Scheidung die Natur der galvanischen Kette wohl nie aufhören könnte, uns räthselhaft zu seyn. In dem einen Theile ist die Abhängigkeit galvanischer Erscheinungen von sich stets gleich bleibenden Bedingungen zu erforschen; dieser Theil welcher die allgemeinen galvanischen Gesetze liefert, war der Hauptzweck meiner Schrift, so wie er das Fundament der ganzen Lehre vom Galvanismus ist. Dem zweiten Theile bleibt dann nur noch zu untersuchen übrig, wie in besonderen Fällen die anfänglichen Bedingungen sich allmälig in immer andere umgestalten können; denn man sieht auf der Stelle ein, wie diese letztere Kenntniſs, verbunden mit der im ersten Theil erlangten, nothwendig alle galvanischen Erscheinungen in sich begreifen müsse. Da in diesem zweiten Theile, von welchem ich im Anhange zu meiner Schrift eine theoretische Skizze zu geben versucht habe, und den ich nun auf dem Erfahrungswege näher zu besprechen Willens bin, die Resultate des ersten Theils, als schon gegeben, vorausgesetzt werden, so sehe ich mich bewogen, die allgemeinen Gesetze galvanischer Ketten, wie sie in meiner Schrift entwickelt sich vorfinden, hier in blosen Umrissen vorauszuschicken und ihre sorgfältige und vielseitige Bewährung durch Versuche geschichtlich anzuzeigen; jenes geschieht, um den darauf folgenden Betrachtungen gröſsere Deutlichkeit, dieses, um ihnen volle Sicherheit zu geben. Zugleich nehme ich diese Gelegenheit wahr, noch einige nachträgliche Erörterungen beizufügen, wodurch der tiefere Blick ins Ganze erleichtert und

noch außerdem ein wichtiger Zuwachs für die Experimentirkunst gewonnen wird.

Am einfachsten lassen sich die allgemeinen Gesetze galvanischer Ketten in folgender Art aussprechen. Man denke sich nämlich eine einfache, oder beliebig zusammengesetzte, geschlossene Kette, in welcher die Elektricitätsverbreitung nur nach einer Dimension geschieht, was in Säulen, Trogapparaten, überhaupt fast in allen zu unseren gewöhnlichen Versuchen dienenden Ketten der Fall ist: so wird man, von irgend einem Querschnitte dieser Kette ausgehend und stets in derselben Richtung vorwärts schreitend, zuletzt wieder in die Stelle zurück geführt werden, von welcher man ausgegangen ist. Offenbar kann man diesen Kreislauf nach zwei einander entgegengesetzt laufenden Richtungen bewerkstelligen, und es ist für das Nachstehende ganz gleichgültig welche von diesen beiden Richtungen man wählen will; nur muſs die einmal angenommene während des ganzen Baues und Gebrauchs der Formeln fortwährend beibehalten werden, weſswegen wir sie die *festgesetzte* nennen wollen, um damit anzudeuten, daſs stets dieselbe zu verstehen ist. Stöſst man während dieses Umgangs auf Stellen, an welchen Spannungen eintreten, so können diese Spannungen entweder so beschaffen seyn, daſs man in der festgesetzten Richtung zuerst auf den positivern, oder zuerst auf den negativern Körper trifft; im erstern Falle werden wir die Spannung eine *positive*, im andern eine *negative* nennen, und, wo die Gröſse der Spannungen durch Zahlen ausgesprochen wird, sind jene stets wie positive, diese wie negative Zahlen zu

behandeln. Fassen wir nun irgend einen durch zwei bestimmte Stellen begrenzten Theil der Kette ins Auge und bezeichnen durch u' die freie elektrische Kraft an derjenigen Grenze dieses Theils, wo man in der festgesetzten Richtung in ihn übergeht, durch u aber die freie elektrische Kraft an derjenigen Grenze, wo man in derselben Richtnng ihn verläfst; nennt man ferner O die Summe aller in diesem Theile vorkommenden Spannungen und y die Summe aller in ihm wirkenden Leitungswiderstände, deren Auswerthung zu Zahlen führt, die ich reducirte Längen genannt habe; stellt endlich A die Summe aller in der ganzen Kette vorkommenden Spannungen, und L die Summe aller in ihr erscheinenden Leitungswiderständen vor, so hat man unter allen Umständen:

$$u - u' = \frac{y}{L} A - O$$

und versteht man unter S die Gröfse des in jedem Querschnitte der Kette sich gleich bleibenden Stromes, d. h. die Menge der in einer bestimmten Zeit durch jeden Querschnitt strömenden Elektricität, so ist noch:

$$S = \frac{A}{L}$$

Diese beiden Gleichungen, deren ausführliche Entwickelung in meiner Schrift nachgelesen werden kann, enthalten alles Wesentliche der allgemeinen galvanischen Gesetze in sich. Zwar gelten sie zunächst nur für die geschlossene Kette, allein sie lassen sich durch eine so ganz einfache Betrachtung auch auf die offene Kette übertragen. Man hat zu dem Ende blos in Gedanken einen Theil der davon nicht leitenden Umgebung darauf zu verwenden, die Enden der offenen Kette mit einander zu verbinden,

und sie so in eine geschlossene Kette umzugestalten; dann aber muſs dieser Theil der nichtleitenden Umgebung als Glied der Kette in Rechnung gebracht werden, weſswegen die Gröſse L, in welche sein Widerstand als Theil eingeht, einen unendlich groſsen Werth erhält. Aus diesem Grund erhält man für jedes leitende Stück der offenen Kette:

$$u - u' = - O$$

und

$$S = o.$$

In jeder offenen Kette findet sonach gar kein Strom Statt, und der Unterschied zwischen der freien Elektricität von irgend zwei Stellen dieser Kette ist der Summe aller zwischen diesen Stellen auftretenden Spannungen gleich. Es ist merkwürdig, daſs dieselben zwei Gleichungen, welche der offenen Kette angehören, und unter der Voraussetzung, daſs $L = o$ ist, erhalten worden sind, auch für solche geschlossene Ketten gültig sind, in welchen $A = o$ wird, d. h. in welchen die Summe aller positiven Spannungen der Summe aller negativen gleich ist, was bekanntlich in allen geschlossenen Ketten aus lauter metallischen Elementen der Fall ist, aber auch unter anderen Umständen erzielt werden kann. Solche geschlossene Ketten nehmen folglich die ganze Natur der offenen Ketten an. Alle diese Gleichungen sind so höchst einfach, daſs, wer an ihrer Oberfläche hängen bleibt, den Reichthum von Thatsachen, welchen sie in sich schlieſsen, nicht ahnen kann. Da von den Gleichungen, welche sich auf den elektrischen Zustand galvanischer Ketten beziehen, bis jetzt noch nirgends ein specieller Gebrauch gemacht worden ist,

so sehe ich mich veranlaſst, einige Beispiele in Bezug auf die einfache Kette zu behandeln, welche meinen Worten Gewicht zu geben und die Anwendung im Allgemeinen zu erläutern hinreichend seyn werden. Die Versuche an der einfachen Kette setzen jedoch stets die Mitwirkung des Condensators voraus, und dann wird in manchen Fällen eine etwas vollständigere Kenntniſs der Natur dieses Instruments erfordert, als in den Lehrbüchern der Physik zu finden ist, weſshalb ich diesen Punct zuerst ins Reine bringen werde.

Gewöhnlich stellt man sich bei der theoretischen Betrachtung des Condensators eine seiner beiden aufeinander liegenden Platten mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt vor, wo dann die berührte Platte fortwährend als aller freien Elektricität beraubt anzusehen ist. Wird nun in die andere isolirte Platte eine bestimmte Menge U von Elektricität eingeführt, so bindet diese Elektricitätsmenge in der nicht isolirten Platte Elektricität von entgegengesetzter Art, deren Menge von der besondern Beschaffenheit des Condensators abhängt und durch $-nU$ bezeichnet werden kann, wo n stets einen echten Bruch vorstellt, der in den gewöhnlichen Fällen sehr nahe bei 1 liegt. Ihrerseits bindet diese in der nicht isolirten Platte befindliche Elektricitätsmenge $-nU$ in der isolirten Platte einen Theil der in sie hineingebrachten Elektricität und zwar in einem dem vorigen ganz gleichem Verhältnisse, so daſs die Menge der in der isolirten Platte gebundenen Elektricität seyn wird $n \times nU$ oder n^2U. Es bleibt mithin in der isolirten Platte an freier Elektricität die Menge $U - n^2U$ oder

$(1-n^2)\,U$ zurück. Bezeichnet man demnach die Menge der nach dem Bindungsacte noch übrigbleibenden freien Elektricität in der isolirten Platte durch u, so ist offenbar

$$u = (1-n^2)\,U,$$

woraus man findet

$$U = \frac{u}{1-n^2}$$

Diese Gleichungen lehren, wie aus der in die isolirte Platte eingeführten Gesammtmenge U von Elektricität die Menge u der noch nach erfolgter Condensation sich zeigenden freien Elektricität, und umgekehrt jene aus dieser sich bestimmen läfst, vorausgesetzt jedoch, dafs man in jedem Falle die, das Bindungsvermögen des Condensators aussprechende, Zahl n zuvor auf irgend einem Wege kennen gelernt habe. Die Menge der in der nicht isolirten Platte gebundenen Elektricität wird jedesmal durch

$$-nU \text{ oder } -\frac{nu}{1-n^2}$$

vorgestellt. Wenn, wie gewöhnlich, n dem Werthe 1 sehr nahe liegt, so wird $1-n^2$ ein sehr kleiner Bruch, und darum U sowohl als nU gar vielmal gröfser als u werden, so dafs nach geschehener Trennung der beiden Condensatorplatten von einander in isolirter Lage Electricitäten von weit gröfserer Stärke als zuvor sich zeigen werden, wodurch eben die verstärkende Wirkung des Condensators sich geltend macht. Aus diesem Grunde pflegt man die Zahl $\frac{1}{1-n^2}$, welche anzeigt, wie vielmal die während der Condensation sich äufsernde freie Electricität u von der nach der Trennung erscheinenden Gesammtmenge U übertroffen wird, die *Verstärkungszahl* des Condensators zu nennen.

Die bisherige Darstellung der Wirkungsweise des Condensators, welche alles enthält, was gewöhnlich in physikalischen Lehrbüchern gegeben wird, setzt jedoch voraus, daſs eine der beiden Platten des Condensators mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt worden sey, damit in ihr keine freie Electricität während des Bindungsactes zu berücksichtigen bleibe; ein Umstand, der nicht immer da, wo der Gebrauch des Condensators eintritt, als vorhanden angesehen werden darf. Schon wenn ein, in dem vorhin betrachteten Zustande befindlicher, Condensator isolirt sich selber überlassen bleibt, nimmt allmälig die freie Elektricität der einen Platte ab, dagegen kommt in demselben Maaſs an der andern Platte freie Elektricität von entgegengesetzter Art zum Vorschein, wie sich leicht an einer nicht sehr stark verstärkenden Vorrichtung beobachten läſst, in der man freie Elektricitäten von leicht zu prüfender Stärke erscheinen lassen kann. Was hier eine Wirkung von langsamer Zerstreuung der freien Elektricität in die Luft ist, kann in anderen Fällen eine nothwendige Folge der Art und Weise seyn, wie die Versuche unternommen werden; daher verlangt die Allgemeinheit der Betrachtungen, daſs man in jeder der beiden Condensatorplatten das Daseyn von freier Elektricität voraussetze, und Ausdrücke aufsuche, die diesen weniger beschränkten Zustand des Condensators auszusprechen fähig sind, um die geeignete Anwendung derselben den jedesmaligen Umständen während der Versuche gemäſs einrichten zu können. Zur Erreichung dieſses Zweckes wollen wir uns die beiden Condensatorplatten isolirt und genau über einander

liegend vorstellen und zunächst annehmen, dafs in ihnen freie Elektricitäten von entgegengesetzter Art auftreten, deren Mengen wir durch u und $-u'$ bezeichnen wollen. Bezeichnen wir beziehlich durch U und $-U'$ die in diesen Platten befindlichen Gesammtmengen von Elektricität, so stellen $U-u$ und $-(U'-u')$ beziehlich die in diesen Platten befindlichen Mengen von gebundener Elektricität vor. Da nun der Antheil $U-u$ in der einen Platte nur von der in der andern Platte vorhandenen Gesammtmenge $-U'$ gebunden werden kann, und eben so der Antheil $-(U'-u')$ in letzterer nur von der Gesammtmenge U in ersterer: so ergeben sich, wenn durch n die bindende Kraft des Condensators angezeigt wird, ganz wie zuvor, folgende zwei Bestimmungen:

$$U-u=nU' \text{ und } U'-u'=nU,$$

aus denen man durch successive Elimination von U' und U erhält:

$$U=\frac{u+nu'}{1-n^2} \text{ und } U'=\frac{u'+nu}{1-n^2}$$

welche Gleichungen uns in den Stand setzen, aus den beiden in jeder Condensatorplatte sich zeigenden freien Elektricitäten u und $-u'$ die in diesen Platten nach der Trennung sich zeigenden Gesammtmengen U und $-U'$ zu bestimmen.

Um meinem Gange mehr Festigkeit zu geben, bin ich so eben noch von der Voraussetzung ausgegangen, dafs in beiden Condensatorplatten Elektricitäten von entgegengesetzter Art auftreten; allein man wird sich leicht davon überzeugen können, dafs dieselben Betrachtungen auch dann noch gültig bleiben,

wenn in beiden Platten freie Elektricitäten von einerlei Art auftreten. Stellen nämlich ganz allgemein u und u' die freien Elektricitäten und beziehlich in denselben Platten U und U' die Gesammtmengen von Elektricität vor, und lassen wir es bei jedem Werthe u und u' wie U und U', völlig unentschieden, ob er eine positive oder negative Zahl vorzustellen habe, je nachdem er sich auf positive oder negative Elektricität bezieht: so werden doch in jedem Fall $U-u$ und $U'-u'$ die Mengen der gebundenen Elektricität in den entsprechenden Platten bezeichnen. Da nun $U-u$ nur durch U' und $U'-u'$ nur durch U gebunden seyn kann, gleichartige Elektricitäten aber keiner gegenseitigen Bindung fähig sind: so müssen zuvörderst sowohl $U-u$ und U' als $U'-u'$ und U Zahlen von entgegensetzter Art in sich enthalten, und es wird, wenn n die bindende Kraft des Condensators bezeichnet, noch immer wie zuvor seyn müssen:

$$U-u=-nU' \text{ und } U'-u'=-nU,$$

woraus man durch successive Elimination von U' und U erhält:

$$U=\frac{u-nu'}{1-n^2} \text{ und } U'=\frac{u'-nu}{1-n^2}$$

welche Gleichungen völlig allgemein sind, und in jedem Falle die Gesammtmengen der in den beiden Condensatorplatten befindlichen Elektricitäten, sowohl ihrer Art, als ihrer Gröſse nach, aus den bekannten freien Elektricitäten in denselben Platten abzuleiten geeignet sind.

Man kann den eben erhaltenen allgemeinen Gleichungen auch folgende Form geben:

übrig lassen; denn das von *Biot* angezeigte Verfahren ist bei kräftigen Condensatoren nicht wohl anwendbar, weil diese freie Elektricitäten von solcher Stärke, wie sie zu unmittelbaren Messungen an der Drehwage erfordert werden, nicht ertragen, und die von *Pfaff* angegebene Bestimmungsweise scheint den in manchen Fällen wünschenswerthen Grad von Genauigkeit nicht zu gestatten. Das auf die vorangeschickten allgemeinen Condensationsgesetze gegründete Verfahren besteht wesentlich im Folgenden. Man baue aus völlig gleichen Elementen eine Säule mit reinem Wasser auf und setze ihren untern Pol mit der Erde in Verbindung; hierauf leite man die in *zwei zunächst auf einander folgenden Metallen der Säule* (wobei es gleichgültig ist, ob dieses *zunächst auf einander folgen* blos auf gleichartige oder auf Metalle überhaupt bezogen wird) sich äufsernde Elektricität an die beiden aufeinanderliegenden Condensatorplatten über, so jedoch, dafs durch diese Ueberleitung keine neue Spannung eingeführt wird. Nachdem diefs geschehen ist, hebe man die Ueberleitungen wieder auf, und trage diejenige Platte des Condensators, in welche die schwächere Elektricität übergegangen ist, an ein nebenstehendes, mit seinem Condensator versehenes, *Bohnenberger*'sches Elektrometer über. Diese Operation wiederhole man, wenn es nöthig seyn sollte, ganz auf dieselbe Weise mehrmals; zeigt dann das *Bohnenberger*'sche Elektrometer, nachdem sein Condensator geöffnet worden ist, eine Elektricität von entgegengesetzter Art, als die der Säule ist, an, so steige man in der Säule aufwärts, im Gegenfall abwärts, und wiederhole die angezeigte Ope-

ration an zwei neuen unmittelbar auf einander folgenden, homogenen oder heterogenen Metallen so lange, bis man auf ein solches Paar gestofsen ist, durch welches selbst nach vielen Uebertragungen keine Spur von Elektricität im Elektrometer mehr hervorgerufen werden kann; oder bis man auf zwei nicht weit aus einanderliegende Paare gestofsen ist, die auf das Elektrometer eine gleiche, aber entgegengesetzte Wirkung äufsern, in welchem Falle man das in ihrer Mitte liegende Paar als das ohne Wirkung bleibende anzusehen berechtigt ist. Hat man sich auf die eine oder die andere Weise zur Kenntnifs des unwirksamen Paars erhoben, und entspricht die Elektricität, welche in dem untern Metalle dieses Paars auftritt, einer Anzahl von z. B. 199 Elementen der Säule, und folglich das andere Metall einer Anzahl von 200 Elementen, so ist das gesuchte Bindungsvermögen n des angewandten Condensators $\frac{199}{200}$, mithin seine Verstärkungszahl $\frac{1}{1-n^2}$ sehr nahe 100. —

Der Grund dieses Verfahrens läfst sich mit Zuziehung der allgemeinen Condensationsgesetze leicht auffinden. Bezeichnet man nämlich durch i die Stärke der Elektricität, welche in dem untern Metalle des unwirksamen Paars thätig ist, und legt der Zahl i die Spannung *eines* Elements als Einheit zum Grunde, so ist $i+1$ die Stärke der Elektricität, welche im andern Metalle desselben Paars wirksam ist. Es nehmen sonach die beiden Condensatorplatten, wenn sie mit den beiden Metallen dieses Paars in blos leitende Verbindung kommmen, die freien Elektricitä-

ten i und $i + 1$ an; daher wird die Gesammtmenge von Elektricität in derjenigen Condensatorplatte, welche der freien Elektricität i entspricht, obigen Formeln gemäfs, ausgedrückt werden durch:

$$\frac{i - n\,(i + 1)}{1 - n^2}.$$

Giebt mithin diese Condensatorplatte, selbst nach vielfachen Uebertragungen an das condensirende Elektroskop, keine Elektricität mehr zu erkennen: so zeigt diefs an, dafs fühlbar

$$i - n\,(i + 1) = o$$

ist, woraus man findet

$$n = \frac{i}{i + 1};$$

und in dieser letzten Gleichung spricht sich der Grund von obiger Bestimmung aus. Uebrigens ist leicht einzusehen, dafs die angezeigten Operationen um so kürzer und sicherer ausfallen werden, je gröfser der zu prüfende Condensator im Vergleiche zu dem am Elektroskope befindlichen ist. Auch hält es nicht schwer, die beschriebene Versuchsweise mannigfaltig abzuändern und bequemer einzurichten. So ist z. B. eine einzige Ueberleitung von der Säule zum Condensator stets schon ausreichend, weil man die einem Elemente der Säule entsprechende Differenz jedesmal schon unmittelbar an den Condensatorplatten mit Hülfe einer einfachen isolirten Kette hervor zu bringen vermag. Bestehen die beiden Platten des Condensators aus denselben heterogenen Metallen, womit die Säule aufgebaut worden ist, so hat man blos die beiden Platten des Condensators durch einen isolirten Draht mit einander zu verbinden, und die Ueberleitung von der Säule an eine der beiden Con-

densatorplatten, gleichviel an welche, zu bewerkstelligen. Man wird jedoch in jedem Fall, um zu festen Resultaten zu gelangen, auf ein stets gleichförmiges Aufeinanderlegen der beiden Condensatorplatten die gröſste Sorgfalt verwenden müssen; aber gerade aus diesem Umstande wird man auch einen Beweis für die Zartheit des obigen Verfahrens herzuholen im Stande seyn.

In obigen Condensationsformeln liegt eine Art, die Spannung zwischen zwei Körpern sehr genau zu messen, verborgen, die ich noch anzeigen werde, weil sie, sowohl in theoretischer, als in praktischer Hinsicht, gleich merkwürdig ist. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man wähle einen Condensator mit groſsen Platten aus und bestimme zunächst dessen bindende Kraft nach der vorigen Weise möglichst genau; gesetzt man habe für ihn $n = \frac{100}{101}$ gefunden. Hierauf bringe man von einer Condensatorplatte zur andern die zu messende Spannung an, was etwa dadurch bewirkt werden kann, daſs man die beiden auf ihre Spannung zu prüfenden Körper in unmittelbare Berührung mit einander bringt, und jedes ihrer offenen Enden mit einer der beiden Condensatorplatten durch das Medium von destillirtem Wasser in leitende Verbindung setzt. Nachdem dieſs geschehen ist, bringe man eine der beiden Condensatorplatten nach und nach mit verschiedenen Stellen einer, wie zuvor aufgebauten, Säule in leitende Verbindung, und verfahre in der dort beschriebenen Weise so lange, bis diejenige Condensatorplatte, welche die geringere freie Elektricität besitzt, was sich immer leicht durch einen vorläufigen Versuch be-

stimmen läſst, an dem condensirenden Elektroskope keine Spur von Elektricität mehr anzeigt. Gesetzt dieſs finde Statt, wenn 27 Spannungen der Säule in Thätigkeit gekommen sind, so ist die gesuchte Spannung $\frac{27}{100}$ von derjenigen Spannung, welche die zweierlei zur Säule gebrauchten Metalle mit einander bilden; man erhält nämlich diese Zahl ($\frac{27}{100}$) durch Division der Anzahl von Spannungen (27) durch den zu n gehörigen Zähler (100), wobei jedoch nicht übersehen werden darf, daſs dieser Nenner genau derselbe seyn muſs, wie ihn die Bestimmung von n auf die vorhin angegebene Weise liefert.

Der Grund dieses Verfahrens läſst sich leicht, wie folgt, einsehen. Erhält nämlich die eine Condensatorplatte von der Säule die freie Elektricität i, wobei wir der Zahl i die Spannung *eines* Elements der Säule als Einheit zum Grunde legen, und stellt α die zu messende Spannung in derselben Einheit ausgedrückt vor: so ist $i + \alpha$ die freie Elektricität in der andern Condensatorplatte, wobei wir annehmen werden, daſs i und α entweder beide positive oder beide negative Zahlen sind, was sich durch die Richtung der zwischen den beiden Condensatorplatten eingeführten Kette stets leicht bewirken läſst. Aus den angezeigten freien Elektricitäten in den beiden Condensatorplatten findet man nun nach den allgemeinen Condensationsgesetzen für die Gesammtelektricität in derjenigen Platte, welche mit freier Elektricität von geringerer Stärke begabt ist, folgenden Ausdruck:

$$\frac{i - n\,(i + \alpha)}{1 - n^2}$$

wobei n das Bindungsvermögen des Condensators bezeichnet. Wenn nun in Folge des Versuchs diese Elektricität am condensirenden Elektroscope durchaus nicht mehr angezeigt wird, so giebt dieſs zu erkennen, daſs fühlbar

$$i - n\,(i + \alpha) = 0$$

ist, woraus man findet

$$\alpha = \frac{1-n}{n} \cdot i,$$

und dieser Ausdruck stimmt mit der vorhin angegebenen Bestimmungsweise von α völlig überein, weil mit $\frac{1-n}{n}$ multipliciren nichts Anderes heiſst, als mit dem zu n gehörigen Zähler dividiren, wenn der zu n gehörige Zähler genau um eine Einheit vom Nenner verschieden ist, wie das obige Verfahren, n zu bestimmen, stets mit sich bringt. Die hier beschriebene Methode, Spannungen zu messen, verdient wegen ihrer ganz unerwarteten Empfindlichkeit, von der ich mich durch einige Proben überzeugt habe, alle Aufmerksamkeit, so wie überhaupt die ganze bisher erörterte Art elektrische Kräfte abzuwägen, wobei die Säule gleichsam das Gewicht, das Elektrometer dagegen blos die Zunge der Wage vorstellt, nicht zu vernachläſsigen seyn dürfte, indem sie noch in manchen anderen Fällen ihre Anwendung findet, und durch schon bekannte Prüfungsmittel wohl nicht entbehrlich gemacht wird. Die Dazwischenkunft des Wassers bei obiger Bestimmung ist ein Uebelstand, der auch in allen anderen ähnlichen Bestimmungen wiederkehrt, und nur dann vermieden werden kann, wenn sich aus den beiden zu prüfenden Substanzen die Platten des Condensators bilden lassen; vielleicht

dafs aber in Zukunft noch Mittel aufgefunden werden, dem Uebel auch da zu begegnen, wo es bis jetzt nur auf grofsen Umwegen geschehen kann. Uebrigens gewinnen die Operationen in dem zuletzt beschriebenen Verfahren an Sicherheit, wenn man dazu einen Condensator von nicht sehr grofser Verstärkungszahl wählt, und man erreicht doch noch stets einen hohen Grad von Genauigkeit, weil schon ein Condensator von nur 50maliger Verstärkung die zu messenden Spannungen in Hunderttheilen einer einzelnen Säulenspannung liefert.

Die von *Fechner* an *Volta*'ischen Säulen gemachten überraschenden Erfahrungen*) stimmen ganz mit den Erscheinungen überein, auf welche man während der Aufsuchung der Verstärkungszahl eines Condensators in der vorhin angegebenen Weise stöfst. In der That versehen in *Fechner's* Versuchen die zwei obersten Metallplatten ganz denselben Dienst, als hier die beiden Condensatorplatten, wie man am deutlichsten gewahr wird, wenn man sich diese beiden obersten Platten neben der Säule aufgestellt und die unteren wieder mit dem Pole der Säule in blos leitende Verbindung gebracht denkt, wodurch offenbar in dem ganzen Hergange der Wirkung nichts geändert wird. So erkennt man auf der Stelle, dafs *Fechner's* Versuch, in welchem eine Zinkplatte über einer Kupferplatte liegt, mit dem zusammenfällt, wo neben der Säule ein Condensator aus einer Zink- und einer Kupferplatte aufgestellt, dessen Kupferplatte mit dem Säulenpol in leitende Verbindung gebracht, und beide Condensatorplatten durch einen

*) Vgl. d. Jahrb. N. R. XXV. S. 224.

Zink- oder Kupferdraht mit einander verbunden werden; denn es findet in beiden Fällen kein anderer Unterschied Statt, als dafs die Verbindung, welche hier an den Condensatorplatten von Aufsen durch den Draht bewerkstelligt wird, dort an den Berührungsstellen der beiden, durch keine Firnifsschicht von einander geschiedenen, Metallplatten sich von selber macht, und dafs die Condensation, welche hier im ganzen Umfange der gefirnifsten Condensatorflächen geschieht, dort mit Hülfe der dünnen Luftschicht, welche überall, wo keine *unmittelbare* Berührung der beiden Metallplatten Statt findet, was immer nur an wenigen Puncten geschehen wird, sich bildet, nur stellenweise, aber doch weitaus den gröfsten Theil der Flächen einnehmend, bewirkt wird. Die Gleichheit der Bedingungen in beiden Fällen giebt zu erkennen, dafs das Condensationsvermögen der beiden Platten in den *Fechner*'schen Versuchen sich ganz auf die vorhin angegebene Weise wird bestimmen lassen, wenn eine vollkommen parallele Trennung der beiden Platten von einander während der Bestimmung stets eingehalten wird, die hier, wo eine Communication so leicht eintreten kann, doppelt nöthig wird. Uebrigens folgt aus obigen Condensationsgesetzen von selbst, dafs solche condensatorische Wirkungen zwischen Metallplatten, die in unmittelbarer Berührung mit einander stehen, nur dann eintreten können, wenn die beiden Platten aus heterogenen Metallen bestehen, weil aufserdem die auf beiden Platten auftretenden freien Elektricitäten nicht von ungleicher Art oder wenigstens von ungleicher Stärke ausfallen könnten, wie zur Möglichkeit einer Verdichtung doch

stets erfordert wird. Die hier angeregten Beobachtungen von *Fechner* geben den allgemeinen Condendensationsgesetzen in Beziehung zur galvanischen Kette eine noch gröſsere Wichtigkeit, als ich ihnen vordem beizulegen geneigt war; deſswegen habe ich mich bewogen gefunden, sie hier in einer dem praktischen Bedürfniss angemessenen Ausführlichkeit abzuhandeln; obgleich ich sie, ihrem ganzen Inhalte nach, bereits in meiner mathematischen Bearbeitung der galvanischen Kette (S. 162) niedergelegt hatte. Es machte mir Vergnügen, wahrzunehmen, wie die in meiner Schrift enthaltenen Sätze eine seitdem neu hinzu gekommmene Klasse von Erscheinungen, sowohl der Art, als dem Maaſse, nach *virtualiter* schon in sich fassen. Mannigfaltigkeit der Zwecke und Einfachheit der Mittel bleibt doch stets das groſse Losungswort in der Natur, und in unserm Geiste klingen verwandte Saiten davon leise nach!

Nachdem die eigenthümliche Wirkungsweise des Condensators in ihrer gröſsten Allgemeinheit besprochen worden ist, können wir nun getrost zur Betrachtung einiger besonderer Erscheinungen an der einfachen galvanischen Kette übergehen. Zunächst wollen wir die offene, d. h. durch einen Nichtleiter unterbrochene Kette in's Auge fassen, deren Gleichung

$$u - u' = -O$$

schon vorhin gegeben worden ist, wo man die Bedeutung der Zeichen u, u' und O nachlesen kann. Da u und u' die freien Elektricitäten an irgend zwei beliebigen Stellen der offenen Kette bezeichnen, und O die Summe der zwischen denselben Stellen auf-

tretenden Spannungen vorstellt, so folgt aus obiger Gleichung sogleich, dafs an je zwei Stellen eines heterogenen Theiles der offenen Kette, in dessen ganzem Umfange keine Spannung sich zeigt, freie Elektricität von einerlei Stärke getroffen wird; denn da in diesem Falle $O = o$ ist, so wird $u = u'$. In diesem Umstande spricht sich eine Haupteigenschaft der offenen Kette aus, aus der wir an mehreren Orten Nutzen ziehen werden.

Denken wir uns nun einen Condensator, dessen eine Platte von Kupfer, die andere von Zink ist, und verbinden wir diese beiden Platten, während sie über einander liegen, durch einen Zink- oder Kupferdraht mit einander: so bilden diese zweierlei Metalle, so lange die Verbindung dauert, eine offene Kette, in Folge der zwischen den beiden Condensatorplatten befindlichen nicht leitenden Firnifsschicht; daher wird das Zink freie Elektricität von gewisser Stärke, die wir durch u bezeichnen wollen, annehmen, das Kupfer eine andere, die u' heifsen mag. Das zu zwei Stellen dieser Kette, von welchen die eine dem Zink, die andere dem Kupfer entspricht, gehörige O nimmt im jetzigen Beispiele nichts weiter, als die eine zwischen dem Kupfer und Zink gebildete Spannung in sich auf. Legen wir die Gröfse dieser Spannung allen folgenden Zahlbestimmungen als Einheit zum Grunde: so müssen wir $O = -1$ setzen, weil durch die Wahl der Zeichen u und u' die Richtnng der Kette, als vom Kupfer zum Zink übergehend, festgesetzt, somit die fragliche Spannung zur negativen gemacht worden ist. Es verwandelt

sich folglich obige allgemeine Gleichung für die offene Kette jetzt in die besondere

$$u - u' = 1.$$

Aus den über den beiden Condensatorplatten verbreiteten freien Elektricitäten u und u' lassen sich aber mit Hülfe der schon früher entwickelten Condensationsgesetze, die in denselben Platten vorhandenen Gesammtmengen von Elektricität auffinden. Bezeichnet man nämlich diese Gesammtmengen beziehlich durch U und U', und bedient man sich der vereinfachten Condensationsformeln, was stets erlaubt ist, so lange man es mit der einfachen Kette zu thun hat, deren freie Elektricitäten ihrer Schwäche wegen in keinem Fall eine unmittelbare Einwirkung auf das Elektrometer befürchten lassen, so erhält man auf der Stelle:

$$U = \frac{u - u'}{1 - n^2} \quad \text{und} \quad U' = -\frac{u - u'}{1 - n^2}$$

oder, wenn man für $u - u'$ seinen eben abgeleiteten Werth 1 setzt:

$$U = \frac{1}{1 - n^2} \quad \text{und} \quad U' = -\frac{1}{1 - n^2}$$

Man ersieht hieraus, dafs die Gesammtmengen von Elektricität, welche in den einzelnen Condensatorplatten vorkommen, von entgegengesetzter Art sind, in der Zinkplatte positiv, in der Kupferplatte negativ, und dafs sie die ursprüngliche Spannung so vielmal verstärkt wiedergeben, als die Verstärkungszahl $\frac{1}{1-n^2}$ des angewandten Condensators anzeigt. Da zur Auffindung dieser Resultate blos die Differenz $u - u'$, nicht aber die Kenntnifs der Werthe u und u' einzeln nöthig war, so geht daraus hervor, dafs es für den Erfolg des in Rede stehenden Ver-

suches völlig gleichgültig ist, ob man die beiden heterogenen Platten des Condensators durch einen Kupferdraht verbindet, den man zwischen den Fingern hält, wo dann $u = 1$ und $u' = o$ würde, oder ob man diese Verbindung durch einen in der Hand ruhenden Zinkdraht bewirkt, wodurch $u = o$ und $u' = -1$ würde, oder endlich, ob der verbindende Draht fortwährend isolirt erhalten wird, in welchem Falle $u = \frac{1}{2}$ und $u' = -\frac{1}{2}$ würde, wenn die Gröſse des verbindenden Drahts in Vergleich zur Gröſse der Platten auſser Acht gelassen werden kann, weil die aus der Berührungsstelle nach beiden Seiten hin abflieſsenden Elektricitäten stets in gleicher Menge auftreten und somit hier, wo alle Umstände auf beiden Seiten dieselben sind, auch freie Elektricitäten von gleicher Stärke nach sich ziehen müssen.

Aber nicht in allen ähnlichen Versuchen ist es für das Resultat derselben gleichgültig, ob die Verbindung der Condensatorplatten durch isolirte Drähte geschieht, oder nicht, wie ich noch an einem zweiten Beispiele darthun werde. Man denke sich zwei neben einander stehende Condensatoren A und B von gleicher Gröſse und Wirkung, jeden aus einer Zink- und Kupferplatte gebildet, so jedoch, daſs in dem einen A die obere Platte von Zink, die untere von Kupfer ist, im andern B hingegen umgekehrt die obere Platte von Kupfer, die untere von Zink. Verbindet man nun die unteren Platten dieser beiden Condensatoren durch einen isolirten Kupferdraht, so wird, wenn die Gröſse dieses Drahtes gegen die Gröſse der Platten vernachlässigt werden kann, die untere Platte des Condensators A die freie Elektricität

$-\frac{1}{2}$, die untere Platte des Condensators *B* hingegen die freie Elektricität $+\frac{1}{2}$ aus dem kurz zuvor angegebenen Grund annehmen, und zwar wird diefs geschehen müssen, unter welchen Umständen sich auch übrigens die oberen Platten der beiden Condensatoren befinden mögen. Denkt man sich demnach die oberen Platten der beiden Condensatoren, während die unteren durch den Draht mit einander verbunden sind, blos ableitend berührt, so dafs in ihnen alle freie Elektricität vernichtet wird: so ergeben sich im Condensator *A* für die freien Elektricitäten seiner obern und untern Platte beziehlich die Werthe *o* und $-\frac{1}{2}$, im Condensator *B* dagegen *o* und $+\frac{1}{2}$. Aus diesen freien Elektricitäten findet man nun mit Zuziehung der vereinfachten Condensationsformeln die Gesammtmengen von Elektricität in jeder Condensatorplatte. Der Condensator *A* besitzt nämlich beziehlich in seiner obern und untern Platte die Mengen

$$+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1-n^2} \text{ und } -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1-n^2};$$

der Condensator *B* hingegen beziehlich in denselben Platten

$$-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1-n^2} \text{ und } +\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1-n^2}.$$

Diese Resultate zeigen, dafs in beiden Zinkplatten positive, in beiden Kupferplatten negative Elektricität, aber nur in halb so grofser Menge angesammelt wird, wie im vorige Versuch, und hiermit stimmt auch die Erfahrung überein*).

*) Vgl. die neueste Bearbeitung von *Gehler's* physikalischem Wörterbuche B. IV. S. 582. Daselbst ist auch eine Erklärung dieser Erscheinung gegeben, die, wenn mich kein Schein trügt, mit obiger auf einerlei Principien sich stützt.

Anders wird sich jedoch der Erfolg des vorigen Versuchs gestalten, wenn man die Verbindung der unteren Condensatorplatten nicht mehr mit dem isolirten Kupferdrahte bewirkt, sondern dadurch, dafs man diesen Draht zwischen den Fingern hält, und so mit der Erde in leitende Gemeinschaft bringt; denn in diesem Falle verliert dieser Draht, somit auch die Kupferplatte des Condensators A, alle freie Elektricität, in der Zinkplatte des Condensators B hingegen tritt in Gemäfsheit der Gleichung $u-u'=1$ die freie Elektricität $+1$ hervor. Da zudem die oberen Platten beider Condensatoren, wenn sie ableitend berührt werden, keine freie Elektricität besitzen, so haben mithin beide Platten des Condensators A keine freie Elektricität, demnach ist in ihnen, unseren Formeln gemäfs, überhaupt keine Elektricität enthalten. Im Condensator B hat die obere Platte ebenfalls keine freie Elektricität, die untere dagegen die freie Elektricität $+1$; in Bezug auf ihn erhält man also, unseren Formeln gemäfs, für die Gesammtmengen in der obern und untern Platte beziehlich

$$-\frac{1}{1-n^2} \text{ und } +\frac{1}{1-n^2}$$

Man sieht hieraus, dafs bei dieser Art, den Versuch anzustellen, der eine Condensator gar keine Ladung, der andere hingegen eine eben so grofse, wie in dem Versuche mit einem einzigen Condensator, annimmt. Der Erfolg bleibt ganz derselbe, wenn statt des Kupferdrahts ein Zinkdraht genommen wird; nur beide Condensatoren vertauschen ihre Stellen mit einander.

Wenn nicht blos die beiden unteren, sondern

zu gleicher Zeit auch die beiden oberen Platten der zwei neben einander hingestellten Condensatoren durch einen Metalldraht mit einander verbunden werden: so tritt eine noch gröfsere Mannigfaltigkeit des Erfolgs ein, je nachdem die verbindenden Drähte isolirt erhalten werden, oder nicht. Wird jeder der beiden Drähte isolirt erhalten, so werden, wenn die Gröfse der Drähte gegen die der Platten vernachläfsigt werden kann, beide Kupferplatten die freie Elektricität $-\frac{1}{2}$, beide Zinkplatten die freie Elektricität $+\frac{1}{2}$ annehmen, und dann geben obige Formeln für die Gesammtmengen in den Kupferplatten und Zinkplatten beziehlich

$$-\frac{1}{1-n^2} \text{ und } +\frac{1}{1-n^2};$$

also dieselbe Ladung, wie in dem Versuche mit einem einzigen Condensator.

Werden die einen Platten, z. B. die unteren, durch einen isolirten Draht, die anderen, also jetzt die oberen, durch einen zwischen den Fingern gehaltenen Kupferdraht mit einander verbunden, so nimmt die untere Kupferplatte die freie Elektricität $-\frac{1}{2}$, die untere Zinkplatte dagegen die freie Elektricität $+\frac{1}{2}$ an; die obere Kupferplatte verliert aber mit dem verbindenden Drahte zugleich alle freie Elektricität und dafür erhält die obere Zinkplatte die freie Elektricität $+1$. Aus diesen freien Elektricitäten ergeben sich nun die Gesammtmengen von Elektricität beziehlich in den Zink- und Kupferplatten, unseren Formeln gemäfs, in Hinsicht auf den Condensator *A*

$$+\tfrac{3}{4}\cdot\frac{1}{1-n^2} \text{ und } +\tfrac{3}{2}\cdot\frac{1}{1-n^2},$$

und in Hinsicht auf den Condensator *B*

$$+\tfrac{1}{2}\frac{1}{1-n^2} \text{ und } -\tfrac{1}{2}\frac{1}{1-n^2}.$$

Der Condensator *A* ladet sich also $1\frac{1}{2}$ so stark, der Condensator *B* nur $\frac{1}{2}$ mal so stark, wie in dem Versuche mit einem einzigen Condensator; und der Erfolg bleibt ganz derselbe, nur vertauschen beide Condensatoren ihre Stellen mit einander, wenn der zwischen den Fingern gehaltene, hier die oberen Platten mit einander verbindende, Draht von Zink, anstatt von, Kupfer ist.

Werden sowohl die unteren als die oberen Platten der zwei Condensatoren *A* und *B* durch Drähte, die man zwischen den Fingern hält, mit einander verbunden, und sind diese Drähte beide von Kupfer: so können die Kupferplatten in beiden Condensatoren keine freie Elektricität annehmen, in jeder Zinkplatte hingegen mufs die freie Elektricität + 1 erscheinen; daher geben unsere Formeln für die Gesammtmenge der Elektricität beziehlich in den Zink- und Kupferplatten eines jeden Condensators:

$$+\frac{1}{1-n^2} \text{ und } -\frac{1}{1-n^2};$$

also wie in dem Versuche mit einem einzigen Condensator, und diese Ladungen erleiden durchaus keine Aenderung, wenn beide Drähte zugleich von Zink, anstatt von Kupfer, sind. — Ist aber der eine von beiden Drähten, z. B. der untere, von Kupfer, der andere, also jetzt der obere, von Zink: so kann sich in der untern Kupferplatte, so wenig, als in dem zwischen den Fingern gehaltenen Kupferdrahte freie Elektricität ansammeln, in der untern Zinkplatte hin-

gegen muſs freie Elektricität von der Stärke + 1 erscheinen; dagegen kann in der obern Zinkplatte so wenig, als in dem ableitend berührten Zinkdrahte, freie Elektricität auftreten, während in der obern Kupferplatte die freie Elektricität — 1 erscheinen muſs. Diesem gemäſs wird der Condensator *A* gar keine Ladung erhalten, dagegen werden die Gesammtmengen der Elektricität beziehlich in der Zink- und Kupferplatte des Condensators *B* seyn:

$$+2 \cdot \frac{1}{1-n^2} \text{ und } -2 \cdot \frac{1}{1-n^2}$$

also doppelt so groſs, wie in dem Versuche mit einem einzigen Condensator. Durch Verwechselung der beiden Verbindungsdrähte mit einander erleidet der Versuch keine andere Aenderung, als daſs beide Condensatoren ihre Stelle vertauschen. Diese doppelte Ladung kommt im Wesentlichen mit derjenigen überein, welche man auch schon an einem einzigen Condensator erhalten kann, wenn man seine Zinkplatte mit Kupfer in der einen Hand, und seine Kupferplatte mit Zink in der andern Hand berührt.

Noch mehr Verschiedenheiten in der Art des Auftretens der Erscheinung bei dem bisher abgehandelten Versuche mit zwei Condensatoren stellen sich ein, wenn man andere Metalle als Zink und Kupfer zu den Verbindungsdrähten nimmt; jedoch gehe ich auf solche Einzelnheiten nicht weiter ein, da schon das Bisherige deutlich genug zeigt, wie mannigfaltig die Resultate solcher Versuche durch geringe Abänderung in der Behandlung werden können, und wie unerläſslich daher eine recht genaue Angabe der Bedingungen ist, unter denen sie angestellt worden sind,

wenn man eine nachtheilige Unbestimmtheit in den Aussagen vermeiden will. Ich werde daher nur noch den elektrischen Zustand der geschlossenen einfachen Kette durch einige Beispiele zu erläutern mich bemühen, wozu einestheils die Dunkelheit, in welcher alle früheren Versuche diesen Gegenstand zurückgelassen haben, und anderntheils die Klarheit, welche er in die Natur der geschlossenen Kette zu bringen fähig ist, mich gleich stark antreiben.

Der elektrische Zustand einer geschlossenen Kette wird im Allgemeinen durch die Gleichung

$$u - u' = \frac{y}{L} A - O$$

vorgestellt, wie schon oben vorgekommen ist, wo-man auch die Bedeutung der in dieser Gleichung erscheinenden Zeichen nachlesen kann. Denken wir uns zunächst eine einfache Kette aus zwei Metallen, Zink und Kupfer, und einer Flüssigkeit von solcher Beschaffenheit gebildet, daſs zwischen den Metallen und der Flüssigkeit durchaus keine Spannung entsteht, so ist auſser der Spannung zwischen Zink und Kupfer weiter keine in der Kette vorhanden. Fassen wir nun irgend einen Theil dieser geschlossenen Kette ins Auge, in dessen Umfange die Berührungsstelle der beiden Metalle *nicht* liegt, so ist, eben weil in dem hervorgehobenen Theile keine Spannung liegt, für ihn $O = o$. Bezeichnen wir durch u und u' die Stärke der freien Elektricität an den Enden dieses Theils, indem wir zugleich festsetzen, daſs demjenigen Ende der elektrische Zustand u' beigelegt wird, auf welches man zuerst stöſst, wenn man vom

Zink über die Berührungsstelle zum Kupfer und von da weiter fortgeht, dem andern Ende dagegen der Zustand u: so wird dadurch die Spannung zwischen den Metallen zur positiven, also, wenn wir sie wieder als Einheit der Rechnung zum Grunde legen, $A = 1$. Obige Gleichung geht also unter diesen Umständen über in

$$u - u' = \frac{y}{L}.$$

Nehmen wir nun an, dafs die zwei Stellen der Kette, welche die Grenzen des aus ihr hervorgehobenen Theils ausmachen, mit den beiden Platten eines Condensators in blos leitende Verbindung gebracht worden sind: so werden diese beiden Platten und die beiden Stellen der Kette, weil sich zwischen ihnen keine Spannung geltend macht, einerlei freie Elektricität annehmen müssen; die in den Condensatorplatten auftretenden freien Elektricitäten können daher mit denen der zwei bezeichneten Stellen der Kette zugleich durch u und u' vorgestellt werden. Die vereinfachten Condensationsgesetze, deren Anwendbarkeit bei der einfachen Kette keinem Zweifel unterliegt, geben aber für die Gesammtmengen von Elektricität in den Condensatorplatten, deren freie Elektricitäten u und u' sind, beziehlich die Werthe

$$\frac{u - u'}{1 - n^2} \text{ und } \frac{u' - u}{1 - n^2}$$

wobei n das Bindungvermögen des gebrauchten Condensators anzeigt und als bekannt vorausgesetzt wird. Setzt man in diese Werthe für $u - u'$ seinen kurz zuvor aus der Natur der geschlossenen galvanischen Kette abgeleiteten Werth $\frac{y}{L}$, so erhält man für die

Gesammtmengen von Elektricität in den Condensatorplatten, deren freie Elektricitäten u und u' sind, beziehlich

$$\frac{y}{L}\cdot\frac{1}{1-n^2} \text{ und } -\frac{y}{L}\cdot\frac{1}{1-n^2}$$

Es folgt hieraus, daſs die beiden Condensatorplatten stets mit Elektricität von entgegengesetzter Art und gleicher Stärke geladen werden, und zwar diejenige mit positiver, welche mit derjenigen Stelle der Kette in Verbindung steht, auf die man zuerst stöſst, wenn man vom Kupfer über die Berührungstelle zum Zink und von da weiter bis zu ihr fortgeht, die andere mit negativer; ferner daſs die Ladung des Condensators um so schwächer wird, je weniger der Leitungswiderstand y, welcher dem aus der Kette hervorgehobenen Theil entspricht, in Vergleich zu dem Leitungswiderstande L der ganzen Kette ausmacht; endlich daſs, da y, als Theil von L, nie gröſser als L werden, aber doch beliebig dem letztern Werthe sich annähern kann, als Maximum der Ladung, welches der Condensator in sich aufnehmen kann, stets seyn werde

$$\pm \frac{1}{1-n^2},$$

welche Ladung derjenigen gleich ist, die eine offene Kette aus Zink und Kupfer demselben Condensator mittheilen würde, wenn ihre Enden mit seinen Platten in blos leitende Verbindung gebracht werden. Da zur Erlangung der aufgefundenen Resultate überall nur die Kenntniſs der Differenz $u - u'$, nirgends aber die Werthe u und u' einzeln nöthig waren, so giebt dieſs zu erkennen, daſs in jedem Falle die Ladung des Cordensators noch immer ganz dieselbe

bleiben werde, wenn schon einer der beiden Werthe u und u' durch äufsere Umstände während des Versuchs irgend eine besondere Bestimmung erleidet; nur darf diese Abänderung nicht von solcher Art seyn, dafs dadurch obige Gleichung für die Kette ihre vorherige Gültigkeit verlöre. Daher bleibt der Erfolg des hier behandelten Versuchs noch ganz derselbe, wenn die Verbindung der einen Condensatorplatte mit der einen Stelle der Kette gar nicht vorgenommen, statt deren aber diese Condensatorplatte sowohl, als diese Stelle der Kette, blos ableitend berührt wird. Aus demselben Grund erleidet die hier erörterte Erscheinung auch dann noch keine Aenderung, wenn, während die beiden Condensatorplatten mit den beiden zu untersuchenden Stellen der Kette in Verbindung stehen, irgend noch eine dritte Stelle der Kette ableitend berührt wird, diese dritte Stelle mag aufserhalb des in die Untersuchung aufgenommenen Theiles der Kette, oder irgendwo in seinem Innern liegen.

In allen Ketten von bisher üblicher Form ist der Widerstand, den die in ihnen vorkommenden Metalle der Elektricitätsbewegung entgegen stellen, als verschwindend klein anzusehen, in Vergleich zu demjenigen Widerstande, welcher von der Flüssigkeit veranlafst wird. Diefs zieht nach sich, dafs, so lange die beiden am Condensator zu prüfenden Stellen im Umfang eines und desselben Metalls der Kette liegen, der Werth von y stets unvergleichlich kleiner als der von L ausfällt, wefswegen $\frac{y}{L}$ in allen solchen Fällen einen nur äufserst geringen Werth annimmt, und in Folge dessen die Ladung im Condensator ganz

unmerklich wird; wenn hingegen die beiden am Condensator zu prüfenden Stellen beiden Metallen zugleich angehören, die eine also im Kupfer, die andere im Zink liegt, so nimmt der durch diese Stellen begrenzte und aus der Kette hervor gehobene Theil, weil in ihm, der Annahme gemäfs, die Berührungsstelle zwischen Zink und Kupfer nicht liegen darf, die ganze Flüssigkeit in sich auf, demnach wird jetzt der Werth von y dem von L fast völlig gleich, und die in einem solchen Falle sich bildende Ladung erreicht fühlbar das Maximum, welches die behandelte Kette zu geben im Stand ist. Unter gewöhnlichen Umständen, wo der ganze aus den Metallen hervor gehende Widerstand, gegen den aus jeder endlichen, wenn auch noch so kurzen Strecke der Flüssigkeit hervorgehenden, ohne alles Bedenken vernachlässigt werden kann, hat man bei der Bestimmung der Werthe von y und L immer nur auf die in sie eingehenden Flüssigkeitsstrecken Rücksicht zu nehmen; daher kann man für y und L ganz einfach die wirklichen Längen der zu ihnen gehörigen Flüssigkeitstheile nehmen, wenn der zwischen den beiden Metallen eingeführte feuchte Körper eine prismatische Gestalt hat, und seine Grundflächen allerwärts mit den Metallen in vollständige Berührung gekommen sind. Durch diese Betrachtung wird der Gebrauch obiger Ausdrücke im Allgemeinen sehr erleichtert; man sieht nämlich auf der Stelle ein, dafs unter den gemachten Voraussetzungen der Condensator entweder seine gröfste Ladung oder $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ derselben erhalten wird, jenachdem die ganze Flüssigkeitssäule oder $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ derselben in den während des Ver-

liegt, so wird in diesem Theil entweder gar keine Spannung liegen, und dann nimmt O den Werth Null an; oder es wird blos die zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit befindliche Spannung in ihm auftreten, und dann nimmt O den Werth $-\alpha$ an, so dafs in obiger Gleichung das Glied $-O$ jetzt durch das Glied $+\alpha$ zu ersetzen ist. Demnach verwandelt sich die allgemeine Gleichung in dem besondern Falle, welchen wir jetzt vor Augen haben, entweder in

$$u - u' = \frac{y}{L}(1-\alpha),$$

wenn die Berührungsstelle zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit *nicht* in dem hervorgehobenen Theile liegt, oder in

$$u - u' = \frac{y}{L}(1-\alpha) + \alpha,$$

wenn die Berührungsstelle zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit in dem hervorgehobenen Theile der Kette wirklich liegt. Trägt man diese für $u - u'$ erhaltenen Werthe in die Ausdrücke für die Gesammtmengen von Elektricität über, welche Condensatorplatten in sich aufnehmen, deren freie Elektricitäten u und u' sind: so erhält man die Ladungen, welche der Condensator in sich aufnehmen wird, wenn seine beiden Platten mit den Stellen in blos leitende Verbindung kommen, deren freie Elektricitäten durch u und u' bezeichnet worden sind. Man findet diese Ladungen entweder

$$\pm \frac{y}{L}(1-\alpha) \cdot \frac{1}{1-n^2},$$

wenn in dem hervorgehobenen Theile der Kette *keine* Spannung liegt, wobei das obere Zeichen sich auf die zu u gehörige Platte, das untere auf die zu u'

gehörige sich bezieht, oder die Ladungen werden

$$\pm\left[\frac{y}{L}(1-\alpha)+\alpha\right]\cdot\frac{1}{1-n^2},$$

wenn die Sprannung $-\alpha$ in dem hervorgehobenen Theile der Kette liegt, wobei hinsichtlich der beiden Vorzeichen dieselben Beziehungen, wie oben, zu beachten sind.

Aus den erhaltenen Formeln lassen sich leicht die besonderen Merkmale entnehmen, welche dem elektrischen Zustand einer mit zwei Spannungen versehenen einfachen Kette angehören. Zuerst ist zu bemerken, daſs, da y nie gröſser als L werden kann, die Grenze aller Werthe, die der Ausdruck $\frac{y}{L}(+-\alpha)$ annehmen kann, auf der einen Seite o und auf der andern Seite $1-\alpha$ ist, und die Grenze aller Werthe, die der Ausdruck $\frac{y}{L}(1-\alpha)+\alpha$ annehmen kann, auf der einen Seite α und auf der andern Seite 1. Nehmen wir daher an, daſs α den Werth 1 nie übersteigen kann, was in allen solchen Ketten, wo die Spannung α nicht ursprünglich vorhanden ist, sondern erst während des Geschlossenseyns der Kette gebildet wird, ohne Ausnahme Statt findet: so geben jene Grenzen zu erkennen, daſs auch in dieser Kette wieder die gröſste unter allen möglichen Ladungen des Condensators durch $\pm\frac{1}{1-n^2}$ angezeigt wird, und also derjenigen gleich ist, welche durch die Spannung einer offenen Zink- und Kupferplatte an demselben Condensator bewirkt wird. Bietet die Flüssigkeit dem elektrischen Strom einen ohne allen Vergleich gröſsern Widerstand dar, als die metallischen Theile der Kette, so wird y einen ohne allen Vergleich geringeren Werth als L erhal-

ten, so lange beide Enden des hervorgehobenen Theiles der Kette zu einem und demselben Metalle gehören; die diesem Fall entsprechende Ladung

$$\pm \frac{y}{L}(1-\alpha).\frac{1}{1-n^2}$$

wird folglich ganz und gar unmerklich werden, wie im vorigen Beispiele. Liegen beide Enden des hervorgehobenen Theiles der Kette in der Flüssigkeit zunächst an den Metallen, so geht in y fast der ganze Widerstand der Flüssigkeit ein; daher nähert sich in diesem Falle der Werth von y dem von L fast ganz und gar, und die eben hergeschriebene, auch jetzt noch gültige Ladung wird sehr nahe

$$\pm (1-\alpha).\frac{1}{1-n^2},$$

woraus erhellet, daſs diese Ladung, obgleich fast der ganze Leitungswiderstand in den hervorgehobenen Theil der Kette eingeht, doch noch lange nicht die gröſste unter allen ist, ja sogar unmerklich werden kann, wenn der Werth von α sehr nahe an 1 hinrückt. Die eben gefundene Ladung ändert sich nicht fühlbar, wenn das zunächst am Zink liegende Ende des untersuchten Theiles der Kette die Flüssigkeit verläſst und irgend eine Stelle des Zinkes einnimmt; wenn aber das eine Ende des hervorgehobenen Theils der Kette dem Kupfer angehört, das andere Ende hingegen auſserhalb des Kupfers liegt, so tritt in jedem solchen Falle die Ladung

$$\pm \left[\frac{y}{L}(1-\alpha)+\alpha\right].\frac{1}{1-n^2}$$

ein, woraus erhellet, daſs jetzt die Ladung nie unter

$$\pm \alpha.\frac{1}{1-n^2}$$

hinab sinken kann, und also um so mehr unausgesetzt in der Nähe der gröſsten Ladung bleiben wird, je weniger α von 1 verschieden ist; weicht aber α von 1 bedeutend ab, so wird doch in diesem Falle die gröſste Ladung stets dadurch erhalten werden können, daſs man den Werth von y dem von L sehr nahe rücken, d. h. die Flüssigkeit ganz oder doch fast ganz in den hervorgehobenen Theil der Kette eingehen, läſst. In den hier angeregten Besonderheiten sprechen sich die Haupteigenthümlichkeiten des elektrischen Zustandes einfacher galvanischer Ketten mit zwei Spannungen aus, und die dabei eingetretene Behandlungsweise der allgemeinen Gleichung bleibt auch in anderen Fällen dieselbe, weſswegen sie in alle ähnliche Betrachtungen einleiten kann.

Die bisherigen Beispiele, welche ganz dazu geeignet sind, die Leichtigkeit und Sicherheit aufzudecken, womit die mathematische Theorie die Resultate galvanischer Versuche wieder zu geben und, wo es die Umstände mit sich bringen, auch vorauszusagen im Stand ist, habe ich hauptsächlich in der Absicht vorgebracht, um neuen Ankömmlingen auf diesem Gebiet alle Erleichterung zu verschaffen, die der heutige Stand der Dinge zu geben vermag; daher füge ich noch die Anmerkung hinzu, daſs die Anwendung der allgemeinen Gleichung auf noch so zusammengesetzte Apparate von der oben schon bedingten Art nur sehr wenig mühsamer wird, als in den von mir zur gröſsern Deutlichkeit gewählten höchst einfachen Vorrichtungen. Unter den obigen Beispielen sind solche nicht enthalten, wo die Gröſse der Kettentheile auf den Erfolg des Versuches Einfluſs

hat, weil die Behandlung dieser noch einfacher ist, und leicht aus dem, was ich in meiner Schrift (S. 157—161) gegeben habe, entnommen werden kann. Nur darf man nicht übersehen, dafs da, wo während des Versuches Kettentheile, die mit *ebenen* Flächen an einander grenzen, von einander losgerissen werden, aufser der durch galvanischen Impuls erscheinenden freien Elektricität auch noch condensirte Elektricität sich geltend machen kann, wie *Fechner's* hierher gehörige Versuche recht augenscheinlich gemacht haben. Indefs sind selbst unter solchen Umständen die von mir gegebenen allgemeinen Gesetze zur *quantitativen* Bestimmung der Erscheinung noch völlig ausreichend; nur mufs dann zuvor das Condensationsvermögen der später von einander losgerissenen Kettentheile auf die oben angezeigte Art aufgesucht, und zuletzt die Gesammtmenge aller nach der Trennung frei werdenden Elektricität, immer denselben Formeln gemäfs, in Rechnung gebracht werden. Es verdient hierbei noch einer besondern Erwähnung, dafs diejenige Abänderung des *Volta'*ischen Fundamentalversuches, wobei man die ebenen Flächen einer isolirten Zink- und Kupferscheibe auf einander legt, die untere ableitend berührt, hierauf die obere isolirt aufhebt und an das condensirende Elektroskop überträgt, und dieses Verfahren mehrmals wiederholt, wenn man es für nöthig hält, auch dann noch gelingt, wenn man jedesmal, anstatt der untern, die obere an das condensirende Elektroskop überzutragende Scheibe, unmittelbar vor ihrem Abheben von der untern, ableitend berührt, gerade weil hier die gebundenen Eelektricitäten den Hauptantheil aller

aus den Scheiben in das Elektrometer übergetragenen Elektricität ausmachen; daſs man aber da, wo die beiden sich einander berührenden Metalle zu keiner Condensation der Elektricität Anlaſs geben, auf die letztere Art keine Ansammlung von Elektricität im condensirenden Elektrometer zu bewirken vermag, wohl aber nach der erstern Art, wenn man nur die Oberfläche des übertragenden Metalles groſs genug nimmt, damit nicht gar zu viel Uebertragungen erfordert werden, bis eine fühlbare Ansammlung von Elektricität eintritt. Das Maximum der durch solche Uebertragungen zu erreichenden Ladung ist da, wo keine condensirte Elektricität ins Spiel kommt, stets derjenigen gleich, welche man auf jede andere Weise durch eine einfache Kette aus denselben Metallen hervorbringen kann; wenn aber condensirte Elektricität dabei sich einmischt, so übertrifft jetzt das zu erreichende Maximum das vorige so viele Male, als die Verstärkungszahl der beiden beweglichen Platten, die man zuvor auf die bekannte Weise aufzusuchen hat, zu erkennen giebt. — Uebrigens bemerke ich noch, daſs obige, den elektrischen Zustand galvanischer Ketten in sich tragende, Gleichungen in einem sehr groſsen Umfang ihre Anwendung finden, indem sie alle von *Jäger*,*) *Fechner***) und mir mitgetheilten Erfahrungen so vollständig in sich enthalten, daſs nicht ein einziger Versuch aufgewiesen werden kann, der nicht sowohl der Art als dem Maaſse nach mit der Theorie völlig übereinstimmte;

*) *Gilbert's* Ann. XIII.

**) In d. Jahrb. N. R. XXIII. S. 429. u. XXV. S. 223.

ten, wenn er aus eigenem Antrieb in irgend einem Falle eine Verschiedenheit der Bedingungen, welche auf seine Beobachtungen Einfluſs haben, eintreten läſst; wenn aber ein Wechsel der Bedingungen ganz gegen seinen Willen und wohl auch ohne sein Wissen geschieht, so wird ihn dieser Umstand in eine höchst peinliche Lage versetzen müssen, denn er fühlt sich der Gewalt von neckenden Gespenstern preiſsgegeben, die alle seine Angriffsmittel unnütz machen, weil er weder ihr Was, noch ihr Wie, weder ihr Wo, noch ihr Wieviel zu erkennen im Stand ist, und unter so miſslichen Umständen greift er dann nicht selten zu Auskunftsmitteln, die, obgleich an sich nicht minder räthselhaft, ihm doch natürlicher erscheinen, weil er sie sich selber erschaffen hat. Belege hierzu liefert die Geschichte des Galvanismus nicht viel weniger, als sie Beobachter erwähnt. In solchen dem Willen des Beobachters nicht unterworfenen Einflüssen liegt der Grund, warum es so schwer hält, dle Allgemeingültigkeit der obigen Gleichung an Versuchen mit der hydroëlektrischen Kette nachzuweisen, warum man mit den alten *Volta*'ischen Elementen des Galvanismus nicht mehr ausreichen zu können glaubte und dagegen zu allerlei neuen Ersatzmitteln seine Zuflucht zu nehmen sich bewogen fühlte; denn es gränzt an's Unmögliche eine Uuveränderlichkeit der Grundbedingungen in hydroëlektrischen Ketten zu erhalten, nicht nur, weil in der Regel die Flüssigkeiten mit den Metallen in der Kette Verbindungen eingehen, wodurch einzelne Bestimmungsglieder einem fortdauernden Wechsel unterworfen bleiben, sondern mehr noch deſswegen, weil die

Flüssigkeiten in sich selber, abgesehen von ihrer Wechselwirkung mit den Metallen, durch die Kraft des elektrischen Stroms in ungleichartige Factoren zerlegt werden, deren Daseyn oft zu enormen, aber doch immer nur zu blos scheinbaren Abweichungen von der allgemeinen Gleichung Anlafs giebt.

Vorstehende Betrachtungen decken die Nothwendigkeit auf, die Prüfung jener Gleichung nur mit der gröfsten Sorgfalt vorzunehmen, um sicher zu seyn, dafs keine unfreiwillige Aenderung der Bedingungen eine Vergleichung der Versuche unter einander zu dem vorgesetzen Zweck unmöglich mache. Bis jetzt sind zweierlei Arten, jene Prüfung zu bewerkstelligen, bekannt geworden. Man wählt nämlich entweder zu den Versuchen solche Ketten, in welchen alle Spannungen und Widerstände stets dieselben bleiben, wozu insbesondere die thermoëlektrische Kette, und bei grofser Vorsicht auch die mit reinem Wasser aufgebaute Kette geschickt ist; oder man stellt die Versuche zwar an solchen Ketten an, die Veränderungen ausgesetzt sind, richtet sie aber so ein, dafs von einer Beobachtung zur andern den allmälig vorwärtsschreitenden Veränderungen keine Zeit gelassen wird, einen nachtheiligen Einflufs auf das Resultat der Beobachtungen auszuüben, wozu insbesondere die im ersten Momente des Schliefsens der Kette eintretenden Wirkungsgröfsen geeignet sind. Schon vor mehreren Jahren habe ich Versuche, welche nach der ersten der beiden angezeigten Arten angestellt worden sind, bekannt gemacht*); später

*) In diesen Jahrbüchern N. R. XVI. S. 129 ff.

sind von *Fechner* im dritten Theile der neuesten Uebersetzung von *Biot's* Experimentalphysik (S. 555 — 557.) nach der andern Art gemachte Versuche mitgetheilt worden, deren völlige Uebereinstimmung mit obiger Gleichung ich wegen ihrer Wichtigkeit in einer besondern Abhandlung ausführlich nachgewiesen habe*). Im nächsten Abschnitte werde ich noch eine andere Versuchsweise, die zu demselben Ziele führt und auch auf spätere Zustände der Kette anwendbar ist, zur Sprache bringen; hier aber einstweilen blos bemerken, dafs aufser den angezeigten keine von den vielen a. a. O. von *Fechner* gelieferten Versuchsreihen hierher gehören, nicht einmal diejenigen, welche von diesem Beobachter in einer und derselben Wirkungsperiode der Kette angestellt worden sind, denn alle diese haben bereits eigenthümlich modificirte Veränderungen in sich aufgenommen, worüber bald ein Mehreres gesagt werden wird. Die Menge der hervorgehobenen Beobachtungen, die Sorgfalt, womit sie unternommen worden sind, und der grofse Umfang, über den sie sich erstrecken, gestatten hinsichtlich der strengen und allgemeinen Gültigkeit obiger Gleichung innerhalb der Grenzen, die sie sich selber gesteckt hat, keinen Zweifel mehr, und überheben mich der speciellen Angabe von noch mehreren anderen Bestätigungen, die an zerstreuten Orten von *Fechner* und von mir geliefert worden sind. Die vollkommene Zuverläfsigkeit des theoretischen Gesetzes giebt sich insbesondere noch durch den Umstand zu erkennen, dafs die Uebereinstimmung der Erfahrung mit obiger Gleichung in dem Maafse grö-

*) In diesen Jahrbüchern N. R. XXVIII. S. 393 ff.

ſser wird, als man bei den Versuchen alle Anlässe zu kleinen Störungen möglichst zu vermeiden sich Mühe nimmt. So habe ich in meinen Versuchen an der thermoëlektrischen Kette zwar auf die Herstellung einer constanten Differenz der Temperaturen an den beiden Erregungsstellen sehr groſse Sorgfalt verwandt, aber auf die Unterhaltung einer völligen Gleichheit der Temperatur aller übrigen der Zimmerluft ausgesetzten Theile habe ich, eben weil eine Ungleichheit in dieser Hinsicht doch immer nur sehr unbedeutend werden konnte, weiter keine besondere Rücksicht genommen, so wie ich auch in der Bestimmung der Länge der Leiter, namentlich bei denen, die nur wenige Zoll lang waren, nicht über ihren zweihundertsten Theil verbürgen kann; und doch ist es nicht schwer, sich davon zu überzeugen, daſs durch solche Vernachläſsigungen an manchen Stellen Irrungen von einigen Theilen in den Maaſsbestimmungen vorfallen können. Das Lohnende, was in der Berücksichtigung von so geringfügigen Einflüssen liegt, dringt sich dem Beobachter nur durch fortgesetzte Beobachtungen auf, und eben dadurch wird er immer fähiger, Resultate von gröſserer Vollendung zu erzielen. Wäre davon irgend ein Vortheil zu erwarten, so würde ich heute durch nichts mehr abgehalten werden können, Versuche von zehnmal gröſserer Schärfe, als meine ersten waren, dem Publicum zur Einsicht vorzulegen. So hat auch *Fechner*, dem doch Niemand das Lob der gröſsten Sorgsamkeit entziehen wird, in seine Versuche eine Ursache zu kleinen Störungen aufgenommen, die man wird entfernen müssen, wenn nach seiner Methode

der höchst mögliche Grad von Genauigkeit erreicht werden soll. Man hat nämlich in diesem Falle nach jeder einzelnen Beobachtung die Metallplatten immer wieder frisch zu reinigen, und die Flüssigkeit durch neue, mit der vorigen von völlig gleicher Beschaffenheit, zu ersetzen. Das Beibehalten einer und derselben Flüssigkeit durch mehre Beobachtungen hindurch setzt sich einer Erzielung der gröſsten Schärfe nicht sowohl deſswegen entgegen, weil dadurch nothwendig kleine Abweichungen von der ursprünglichen Stromesstärke herbei geführt werden, sondern noch weit mehr aus dem Grunde, weil die Ursache zum Wogen der Kette in dem Maaſse schneller und stärker auftritt, je länger die Metalle mit dem gesäuerten Wasser in Berührung gewesen sind, weſshalb die Zeit einer jeden Beobachtung sich nicht in einer so groſsen Ausdehnung nehmen läſst, als auf der andern Seite zur Erreichung der äuſsersten Genauigkeit wünschenswerth seyn muſs. Wenn man aus *Fechner's* so bequemer Beobachtungsmethode allen Vortheil ziehen will, den sie zu geben vermag, so wird man sogar, auſser anderen weniger versteckten Vorsichtsmaſsregeln, auch noch auf völlige Reinheit der Säure und des Wassers, deren man sich zu den Versuchen bedient, zu sehen haben.

(Fortsetzung folgt.)

Resultate verschiedener physikalisch-mathemathischer Abhandlungen,

dargestellt von

G. Th. Fechner.

(Fortsetzung von S. 352 — 362.)

---

2. *Ueber das Princip der Gleichheit der Druckes nach allen Richtungen,*

von

*Poisson.**)

Die Hydrostatik gründet sich auf das Princip der Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen, welches man gewöhnlich als ein Datum der Erfahrung für den Gleichgewichtszustand der Flüssigkeiten ansieht, und durch Analogie auf ihren Bewegungszustand übergetragen hat, ohne dafs es für diesen je durch Beobachtung erwiesen worden wäre. *Poisson* zeigt nun durch Betrachtungen, die ich im Wesentlichen unten mittheilen werde, dafs dieses Princip in der That für Flüssigkeiten, die in Bewegung sind, nicht als gültig erachtet werden könne, mithin:

dafs in Flüssigkeiten, die in Bewegung sind, keine Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen Statt finde, ein für die Theorie der Bewegungen der Flüssigkeiten

---

*) Nach den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLII. 145 u. XLIV. 423. — Es ist hier nur Nachricht von einer Abhandlung gegeben, welche im Cah. XX. des *Journ. de l'école polytechn.*, welches Heft aber bis jetzt noch nicht erschienen ist, enthalten seyn wird.

höchst wichtiger Satz, indem er die bisher für allgemein gültig erachteten, in allen Lehrbüchern der höhern Mechanik vorfindlichen, Bewegungsgleichungen der Flüssigkeiten, welche man durch Combination der Gleichgewichtsgleichungen der Flüssigkeiten mit dem *d'Alembert*'schen Princip erhält*), abzuändern nöthigt, welche Aenderungen auf die daraus zu ziehenden Folgerungen nicht ohne Einfluſs seyn können.

In dieser Beziehung möchte vor Allem Bemerkung verdienen, daſs die groſse Schwierigkeit, welche der Undulationstheorie bisher entgegengestanden hat, *nämlich die ungleiche Brechbarkeit der verschiedenen Farbestrahlen zu erklären*, durch die neue Betrachtungsart des Bewegungszustandes der Flüssigkeiten, welche die Berücksichtigung des vorigen Umstandes erfordert, vielleicht ihre Erledigung finden wird; *so wie durch sie vielleicht auch die*, bis jetzt ebenfalls noch nicht genügend erklärte, *Abweichung*, welche *zwischen der in freier Luft beobachteten Schallgeschwindigkeit und derjenigen, die man aus der Tonhöhe der Blasinstrumente nach der gewöhnlichen Theorie berechnet, erklärlich werden wird.* Es wird unstreitig zweckmäſsig seyn, die ganze, in *Poisson's* Note auf diesen Gegenstand bezügliche Stelle mit seinen eignen Worten herzusetzen.

„Die Bewegungsgleichungen der Flüssigkeiten, die ich erhalten habe, sind nicht dieselben, als die, welche sich durch Combination der Gleichgewichtsgleichungen der Flüssigkeiten mit dem *d'Alembert*-

*) Vgl. z. B. *Mécanique* par **Poisson** II. S. 332. 443; *Mécanique analytique* par **Lagrange** II. S. 286 ff.

schen Princip ergeben. Sie gelten gleicherweise für die tropfbaren und gasförmigen Flüssigkeiten; die einen für ihr Inneres, die anderen für ihre freie oder mit einer festen Wand in Berührung befindliche Oberfläche. Man wird sie auf die Bewegung der Flüssigkeiten anwenden können, die in Röhren enthalten sind, deren Wände verzögernd auf die Geschwindigkeiten der ihnen nahe liegenden Theilchen wirken. Auch wird es zweckmäſsig seyn, die neuen Glieder (*termes*), die ich in die Gleichungen eingeführt habe, bei der genauen Vergleichung der in freier Luft beobachteten Schallgeschwindigkeit mit der, von ersterer, zufolge *Dulong's* neueren Versuchen,*) merklich verschiedenen, welche aus dem Tone der Blasinstrumente geschlossen wird, zu berücksichtigen. Ganz besonders aber wird ihre Berücksichtigung nöthig werden, wenn es sich um die noch rascheren Schwingungen des Aethers handelt, denen man nach der Undulationstheorie die Erscheinungen des Lichtes beimiſst. Diese Glieder werden von der Dauer jeder Schwingung abhängen, und aus diesem Grunde wird ihre Betrachtung dienen können, eine der gröſsten Schwierigkeiten zu heben, welche die Undulationstheorie darbietet, die sich nämlich auf die ungleiche Brechbarkeit der verschiedenen Strahlen bezieht. Nach dieser Theorie nämlich unterscheiden sich die Farben, wie die Töne der Tonleiter, von einander durch die Schwingungszahlen, denen sie entsprechen. Da nun die gewöhnlichen Bewegungsgleichungen der Flüssigkeiten blos ihre Dichtigkeit und elastische Kraft enthielten, so lieſs sich

*) *Poggendorff's.* Ann. XVI. 426.

schwer begreifen, wie Wellen oder Strahlen von verschiedenen Farben beim Uebergang aus einem Mittel in das andere verschiedene Effecte erfahren sollten; diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn die Bewegungsgleichungen, aufser den auf beide successive Flüssigkeiten bezüglichen Datis, eine specielle Quantität für jeden Lichtstrahl enthalten. Ich begnüge mich, diese Betrachtung anzudeuten, indem ich mir vorbehalte, sie in der Folge gehörig zu entwickeln."

Die Betrachtungen selbst anlangend, durch welche sich *Poisson* veranlafst findet, das Princip der Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen auf den Bewegungszustand der Flüssigkeiten nicht für anwendbar zu halten, so kommen sie, auf eine plane Weise dargestellt, im Wesentlichen auf Folgendes zurück: Insofern der Druck im Innern einer Flüssigkeit auf den gegenseitigen anziehenden oder abstofsenden Wirkungen ihrer Theilchen beruht, (wie man z. B. den Druck in einer gasförmigen Flüssigkeit dem gegenseitigen Streben ihrer Theilchen, aus einander zu weichen, beimessen kann) die Gröfse dieser anziehenden oder abstofsenden Wirkungen aber in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Abstande dieser Theilchen steht: so leuchtet ein, dafs, wenn einmal Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen um einen Punct in einer Flüssigkeit Statt findet, diese bei neu hinzukommenden Druckkräften, welche man auf die Flüssigkeit wirken läfst, nur dann wird fortbestehen können, wenn die Abstände der Theilchen, welche innerhalb der Wirksamkeitssphäre des Punctes liegen, alle nach gleichen Verhältnissen durch

den Druck verkleinert werden, oder die Linearcontraction um diesen Punct nach allen Richtungen dieselbe ist. Nun bewirken, vermöge der Grundbeschaffenheit der Flüssigkeiten, die Druckkräfte, welche man auf sie anwendet, in der That um jeden Punct eine nach allen Richtungen gleiche Linearcontraction (ungleich hierin den festen Körpern, die sich bei darauf angewandtem Drucke nach der Richtung des Druckes zusammenziehen, während sie sich nach der darauf senkrechten ausdehnen); allein, und diefs ist der Punct, auf dem es hierbei ankommt: *damit diese Gleichheit der Linearcontraction nach allen Richtungen zu Stande komme, ist eine gewisse Zeit, welche nicht unendlich klein ist, erforderlich, eine Zeit, deren Gröfse sich nach Beschaffenheit der Flüssigkeit ändern kann, und vor deren Beendigung der Druck in der That nicht gleich nach allen Richtungen ist.* Dieser Umstand ist ohne Einflufs auf den definitiven Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit, wenn es zu diesem in Folge jener hinzugetretenen Kräfte kommt, insofern man denselben nur nach Verflufs jener Zeit beobachtet, die bei gasförmigen und solchen tropfbaren Flüssigkeiten, welche wenig Zähigkeit haben, jedenfalls sehr kurz seyn wird; allein, wenn eine rasche Bewegung Platz nimmt, so werden die Abstandsverhältnisse der Theilchen sich nicht eben so schnell wieder herstellen können, als sie in jedem Augenblicke zerstört werden, und defshalb wird hier die Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen nicht eintreten können. In der That scheint auch wirklich die Erfahrung zu lehren, dafs z. B. Wasserdampf, der sich durch eine Röhre bewegt, nach

vorn einen sehr starken und seitlich einen sehr schwachen Druck äufsert.

---

3. *Ueber Fortpflanzung der Bewegung in elastischen festen Körpern,*
von
*P o i s s o n.**)

Aus den Integralen, welche *Poisson* in den *Mém. de l'Acad.* 1829. T. VIII. S. 623 von den Differentialgleichungen gegeben hat, welche die Gesetze der Schwingungen fester, homogener, nach allen Richtungen gleich elastischer Medien ausdrücken, läfst sich folgern, dafs, wenn einem begränzten Antheil eines solchen Medium eine Bewegung eingepflanzt wird, im Allgemeinen zwei fortschreitende Wellen enstehen, die sich mit gleichförmiger, aber unter einander verschiedener, Geschwindigkeit fortpflanzen, und zwar so, dafs die eine Geschwindigkeit zur andern sich wie $\sqrt{3} : 1$ verhält. So z. B., wenn irgend eine Erschütterung im Innern der Erde (diese als hinreichend elastisch vorausgesetzt) Statt fände, so würden wir an ihrer Oberfläche zwei Stöfse empfinden, welche durch ein Zeitinterwall von einander gesondert wären, das von der Tiefe, in der die Erschütterung Statt gefunden, und der (in dieser ganzen Tiefe als homogen betrachteten) Materie der Erde abhinge.

In einer neuen Arbeit**) hat nun *Poisson* die Gesetze dieser Erscheinung, die sich nach der Form,

---

*) Auszug aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLIV. S. 423 — 433.

**) Sie ist vor Kurzem in den *Mém. de l'Acad.* 1831. Tom X. S. 541 erschienen. *F.*

unter der er die Integralen des Problems früher dargestellt hatte, nicht wohl erörtern liesen, in Bezug auf einen homogenen festen Körper, dessen Elasticität nach allen Richtungen gleich ist, weiter verfolgt. Nachstehendes sind die Folgerungen, die sich aus dieser Erörterung ergeben haben:

1) Die beiden beweglichen Wellen, welche sich in einem Körper fortpflanzen, sind sphärisch und von derselben Dicke.

2) Die Intensität der Bewegung, gemessen durch die Summen der lebendigen Kräfte aller in dieser ganzen Dicke vorhandenen Theilchen,*) variirt, während der Fortschreitung jeder dieser Wellen nach dem umgekehrten Verhältnifse des Quadrats ihres Radius, und von einem Puncte derselben Welle zum andern nach einem, von der ursprünglichen Erschütterung abhängigen, Gesetze.

3) Wie auch die Richtungen der anfänglichen Geschwindigkeiten beschaffen seyn mögen, die den Theilchen im Umfange der anfänglichen Erschütterung eingepflanzt worden sind, so werden definitiv doch nur Geschwindigkeiten vorhanden seyn, welche die Richtung der Radien der beweglichen Wellen oder darauf senkrechte Richtungen haben.

4) Die Geschwindigkeiten nach den Radien der Wellen finden ausschliefslich in den Wellen Statt, welche sich am schnellsten fortpflanzen, und die Verdichtungen oder Verdünnungen, welche sie begleiten, sind den Verhältnissen dieser Geschwindigkeiten (der

*) Unter lebendiger Kraft eines Theilchens versteht man bekanntlich das Product seiner Masse in das Quadrat seiner Geschwindigkeit.

Theilchen) zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gleich, so dafs sich diese Wellen wie die verhalten, welche sich in den Flüssigkeiten fortpflanzen. — Die Geschwindigkeiten dagegen, welche senkrecht auf die Radien oder parallel mit den Oberflächen der Wellen Statt finden, sind ausschliefslich in den anderen Wellen vorhanden, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit sich zu der der ersten wie $1 : \sqrt{3}$ verhält. Diese sind von keiner Vermehrung oder Verminderung der Dichtigkeit des Mittels begleitet; ein bemerkenswerther Umstand, der sich in den bisher von Mathematikern untersuchten Undulationsphänomenen noch nicht dargeboten hatte.

5) Damit blos eine von beiden Arten Wellen Statt finde, mufs die ursprüngliche Erschütterung gewissen Bedingungen genügen, die in Bezug auf die langsameren Wellen schwer zu erfüllen sind. Die schnelleren ohne die langsameren finden dann Statt, wenn die Erschütterung nach allen Richtungen um einen gegebenen Punct gleich gewesen ist.

Zur Mineralogie und Krystallographie.

1. *Das Gesetz der relativen Stellung der Individuen in den Krystall-Zwillingen,*

besonders in Beziehung auf eine Abhandlung des Professors *Breithaupt: über die Felsite,* im Jahrb. für 1830. Heft 11.

von

F. E. Neumann.

Das allgemeine Gesetz der Zwillingsverwachsung ist so einfach und so oft in einzelnen Fällen nachgewiesen, dafs es überflüfsig scheinen würde, auf

dasselbe noch einmal zurück zu kommen, wenn es nicht dennoch auch von ausgezeichneten Mineralogen verkannt würde, und hieraus durchaus naturwidrige Beschreibungen, auch von den wichtigsten und ausgezeichnetesten Zwillingverwachsungen, entständen. Eine solche, durchaus der Natur widersprechende, Beschreibung ist unter anderen die der Feldspath- und Albit-Zwillinge, welche Hr. Prof. *Breithaupt* in der oben bezeichneten Abhandlung gegeben hat.

Das allgemeine und einzige Gesetz über die Stellung der beiden in einen Zwilling verwachsenen Individuen ist: *Die Individuen stehen symmetrisch in Beziehung auf eine Krystallfläche.* Von dieser Krystallfläche aus ist das eine Individuum nach rechts, das andere nach links, nach entgegengesetzter Richtung fortgewachsen. Es ist keine auf sicheren Beobachtungen beruhende Zwillingsverwachsung bekannt, in welcher die relative Stellung der Individuen sich nicht auf dieses Gesetz zurückführen liefse.

Alle Flächen, die senkrecht auf der Zwillingsfläche stehn, sind beiden Individuen gemeinschaftlich — alle Flächen des einen Individuum sind immer krystallonomisch mögliche Flächen des andern Individuum. Hierin und in der allgemeinen Natur der Formen der Zwillings-Individuen und in den specifischen Eigenschaften derselben liegt es, dafs oft mehrere Flächen als Zwillingsflächen, d. h. als solche, in Beziehung auf welche die Individuen symmetrisch stehen können, genommen werden können. Man darf nicht schliefsen, dafs dadurch das ausgesprochene Gesetz aufhört praecis zu seyn — sondern man mufs darin die Gründe der Particularisation jenes allgemeinen ab-

stracten Gesetzes suchen — wornach die Zwillingsverwachsung möglich ist in Beziehung auf jede Krystallfläche — die Gründe, warum es gewisse Flächen nur oder vorzugsweise es sind, gegen welche eine symmetrische der Richtung nach entgegengesetzte krystallinisehe Bildung der Masse erfolgt.

Beide Individuen sind nicht immer mit dieser Zwillingsfläche an einander gewachsen, sondern das eine ist oft parallel mit sich selbst fortgerückt, so dafs es nun mit einer andern Fläche an das erstere gränzt; diese gemeinschaftliche Gränze beider Individuen ist die Zusammenwachsungsfläche. Sie ist in Beziehung auf obiges Gesetz eine zufällige und an sich sehr variabel, so etwa wie die Ausdehnungen der Krystallflächen es sind. Es giebt Zwillinge, deren Individuen nur neben einander zu liegen scheinen, genauer untersucht, findet man eine Stelle von sehr geringer Ausdehnung, wo die wirkliche Verwachsung stattfindet, und von wo aus die Zwillingsbildung sich angesetzt hat — und es ist in der That eine Stelle von der kleinsten Ausdehnung hinreichend für zwei Krystall-Individuen, die symmetrisch gegen eine ihrer gemeinschaftlichen Krystallfläche stehen — jedes dieser Individuen wächst fort und von der Energie des Fortwachsens, von der Geschwindigkeit, mit welcher jedes Individuum in der einzelnen Richtung sich vergröfsert, wird die Gränze beider Individuen abhängig seyn, die also im Allgemeinen keine Krystallfläche, nicht einmal eine Ebene seyn wird, sondern aus einer oder mehreren krummen Flächen bestehen kann. Eine gröfsere Regelmäfsigkeit in Hinsicht der Gränze beider Individuen wird eintreten, wenn die Zwil-

lings-Einsetzung, statt von einer sehr kleinen Stelle auszugehn, zugleich von einer gröſseren Fläche ausgeht, oder richtiger, wenn die Zwillings-Einsetzung gleichen Schritt mit der Fortwachsung des Individuums hält, und dieſs scheint häufig im Zusammenhange zu stehen mit dem Umstande, daſs mehrere Krystallflächen es sind, gegen welche die Individuen symmetrisch stehen uud daſs die Flächen des einen Individuums für andere Individuen solche sind, die entweder an ihm als Begränzungsflächen verhanden, oder doch im Entwickelungsgange nahe liegende sind; aus diesem Gesichtspuncte muſs man die Klasse von Zwillingen, welche mit dem Namen der Durchwachsungen bezeichnet werden, ansehen.

Es erhellt also, wie wesentlich die Unterscheidung der Zwillingsfläche von der Verwachsungsfläche ist, und man muſs der Darstellung, welche Hr. Prof. *Mohs* von den Zwillingsverwachsungen gegeben hat, daraus einen Vorwurf machen, daſs ihr diese Unterscheidung entgangen ist — und daſs deſshalb in die Beschreibungen der Mineralien derselbe Zwilling öfters zweimal beschrieben wird, je nachdem die gemeinschaftliche Gränze der Individuen diese oder jene ist, z. B. beim Rothgiltig-Erz, was schon deſshalb ungenau ist, weil die gemeinschaftliche Grenze im Allgemeinen keine Krystallfläche, auch keine krystallonomisch mögliche, ist*), sondern eine, von der Zufäl-

*) Es heiſst dort: Die Fläche, in welcher beide Individuen sich berühren, sey eine Krystallfläche, oder sie habe doch eine bestimmte Lage gegen eine dieser Flächen, oder gegen eine Kante. — Ich glaube, der Sinn dieses etwas unbestimmten Ausdrucks: eine bestimmte Lage, richtig gefaſst zu haben, wenn ich sage, sie solle eine krystallonomisch mögliche Fläche seyn.

ligkeit der Fortwachsung abhängige, krnmme oder zusammengesetzte Fläche.

Wenn in jener Darstellung statt der Verwachsungsfläche die Zwillingsfläche gesetzt wird, so ist es geometrisch richtig, wenn es heifst, dafs das eine Individuum um 180° gedreht sey, in Beziehung auf das andere, um die Normale der Zwillingsfläche, oder um eine Linie, die in der Zwillingsfläche liegt und zugleich eine Krystallaxe ist — aber man sieht, dafs dieser Ausdruck auch nur eine geometrische Consruction enthält, um die symmetrische Stellung hervorzubringen (deren Ursprung nämlich in den hölzernen Krystallmodellen nicht zu verkennen ist); diefs ist so wahr, dafs wenn durch diese oder ähnliche Constructionen (ich meine solche z. B., wo die Drehung um andere Winkel, z. B. 90° u. 60° u. s. w. vorgenommen wird) etwas Anderes hervorgebracht wird, als die symmetrische Stellung, so dafs diese nicht Statt findet, man die Construction als nicht zum Ziele führend, verwerfen und als unrichtig bezeichnen mufs.

Oder sollten Individuen dennoch nach einem andern Gesetz als dem der symmetrischen Stellung in Zwillingen mit einander verwachsen seyn? Hr. Prof. *Breithaupt* ist der einzige, der, nachdem die Mineralogen seit *Hauy* genau in ihren Beschreibungen sind, solche, nicht unter diesem Gesetze begriffene Zwillinge, beschrieben hat. Dahin gehört *unter anderen* die Beschreibung, die er von den ausgezeichneten Zwillingen des Feldspaths, in welchen die Individuen symmetrisch in Beziehung auf eine Diagonal-Fläche stehen, gegeben hat. Es stehen, heifst es, dem Sinne nach, die Individuen nicht symmetrisch gegen eine Diago-

nalfläche, *sondern das eine Individuum ist um die Kante PM um 90° gedreht in Beziehung gegen das andere Individuum*, so dafs die Flächen *P* beider Individuen eben sowohl, als die Flächen *M* rechtwinklich gegen einander stehen, ohne dafs die Diagonalflächen die Kanten *PM* desselben Individuums gerade abstumpfen.

Diefs ist nun allerdings ein Zwilling, in welchem die Individuen nicht symmetrisch stehen, weder in Beziehung auf eine Diagonalfläche, noch in Beziehung auf irgend eine krystallinisch mögliche Fläche. — Das obige Gesetz der symmetrischen Stellung hätte zwar bis dahin alle bekannte Zwillinge umfafst, aber diese und einige andere, die Hr. Prof. *Breithaupt* beschrieben hat, nicht! Die Beschreibung ist übrigens mit einer Sicherheit und einem Uebergewichte von Gewifsheit gegen die bis dahin vorhandenen Erfahrungen und Untersuchungen über dieselbe Zwillingsverwachsung gegeben, dafs, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln, kaum erlaubt scheint. Indefs wollen wir uns doch erlauben, das Fundament dieser Beschreibung, so weit es auf unmittelbare Erfahrung beruht, aufzusuchen, oder vielmehr die Schlüsse, die Herr Prof. *Breithaupt* zu der Beschreibung geführt haben — denn es sind nicht sowohl neue Erfahrungen, Messungen, worauf diese Beschreibung basirt ist, als die Verbindung der bekannten Erfahrungen durch einen geschickten Schlufs. Diese bekannten Erfahrungen sind: 1) die Flächen *P* beider Individuen stehen senkrecht auf einander, zufolge Messungen des Prof. *Rose.* 2) Die Fläche *P* eines Indivi-

duums fällt in die Richtung der Fläche *M* des anderen Individuums, nach Beobachtungen des Prof. *Weiſs*, bestätigend die früheren.

Aus diesen zwei Erfahrungen folgt, daſs beide Individuen symmetrisch gegen eine Fläche stehen, welche die Kante *PM* gerade abstumpft, und daſs diese Abstumpfungen beider Kanten *PM* auf einander senkrecht stehen. Diese Erfahrungen und deren Folgen giebt Hr. Prof. *Breithaupt* in seiner Beschreibung indirect zu.

Aber weil 3) aus den Messungen, die Hr. *Kupfer* über Tyroler Adulare bekannt gemacht hat, für die Neigung der Diagonalflächen eine Neigung von 90° 6′ folgt, gerade so groſs als die, welche Hr. Prof. *Breithaupt* selbst vor vielen Jahren (wo er nach eigener Aeuſserung noch keine sonderliche Fertigkeit im Messen besaſs) für die Neigung von *P* auf *M* zu finden glaubte, was er übrigens jetzt als einen Irrthum bekennt: — *so fallen die Diagonalflächen nicht zusammen mit jenen graden Abstumpfungen der Kanten PM — und die Individuen stehen symmetrisch nicht in Beziehung auf die Diagonalfläche, sondern auf eine krystallonomisch unmögliche Fläche.* — Also es bedurfte nicht, daſs wirkliche Messungen an einem Zwillinge selbst angestellt wurden, um zu untersuchen, ob die Zwillingswinkel entsprächen dem Gesetze der symmetrischen Stellung in Beziehung auf die Diagonalfläche — sondern es reichte hin aus Messungen, die am *Tyroler* Adular angestellt waren, die Neigung der Diagonalflächen untereinander zu berechnen und auf eine hiernach gefundene Differenz von 6′ für die *Bavenoer* Zwillinge ein ganz neues Gesetz, welches

im Widerspruche steht mit allem, was bis dahin über Zwillinge bekannt war, zu finden — *man sieht*, zu welchen Erfindungen eine Vorurtheils freie Benutzung des Vorhandenen führt — schade, daſs sie so wenig Aufmerksamkeit verdienen!

Doch übergehe ich nicht absichtlich einen Umstand, der dem entdeckten Gesetze hauptsächlich zur Basis dient? Am glasigen Feldspath, sagt Hr. Prof. *Breithaupt*, hat Herr *Rose* eine Neigung von 90° 32′ für die Diagonalflächen gefunden, und doch findet sich auch dieser in Zwillingen, nach dem Gesetze der Bavenoer Feldspath-Zwillinge. Man sieht es nicht sogleich, was damit gesagt seyn soll, da das *Gesetz* der Bavenoer Zwillingsverwachsung nichts mit der Neigung der Diagonalfläche zu thun hat — es ist aber dieſs: wenn *P* und *P′* der beiden Individuen im Bavenoer Zwilling senkrecht auf einander stehen, so ist die Zwillingsfläche unter 45° gegen *P* und *M* geneigt, und kann also hier nicht die Diagonalfläche seyn, weil diese gegen *M* unter 45° 16′ und gegen *P* unter 44° 44′ geneigt ist. — Aber hat denn Hr. Prof. *Rose* in der Beschreibung dieser Zwillinge gesagt, daſs *P* und *P′* beider Individuen auch senkrecht stehn? Ich wenigstens lese S. 204, daſs er den Winkel *P*, *P′* beider Individuen durch unmittelbare Messung 89° 28′ gefunden hat — also so, wie die angegebene Neigung der Diagonalflächen und das allgemeine Zwillingsgesetz es erforderten.

In derselben Abhandlung macht Hr. Prof. *Breithaupt* noch einige Irrthümer bemerklich, in welche die Beschreibung der zweiten Klasse ausgezeichneter Feldspathzwillinge verfallen ist, nämlich derjenigen

nach dem Gesetze der Carlsbader Zwillinge. Indeſs scheint dasjenige, was über diese Klasse von Zwillingen gesagt ist, nicht weniger improvisirt zu seyn, als das neue Gesetz für die Bavenoer Zwillinge. In jenen Beschreibungen der Zwillinge heiſst es: Beide Individuen stehen symmetrisch gegen die Abstumpfung der stumpfen Seitenkante der Säule — oder wie Hr. Prof. *Breithaupt* es in seine Sprache übersetzt, die Axe der Drehung ist horizontal bei senkrechter Stellung der Krystalle. Diese Art von Drehung aber, sagt Hr. Prof. *Breithaupt*, giebt keinen Zwilling, wie er existirt — ja sie läſst in dem vorliegenden Falle gar keinen Zwilling möglich seyn. Die Axe der Drehung muſs vertical, und die Drehung 180 seyn. Was zunächst die Behauptung betrifft, daſs bei horizontaler Drehungsaxe *gar kein Zwilling möglich sey:* so ist dieſs nur eine geometrische Ungenauigkeit; es ist leicht, sich zu überzeugen, daſs es unendlich viele horizontale Drehungsaxen giebt, welche zur Construction der relativen Lage von Zwillings-Individuen dienen können — nämlich alle Normalen von Seitenflächen, in Beziehung auf welche eine symmetrische Stellung der Individuen möglich ist — und es ist die Abstumpfung der scharfen Seitenkante die einzige, in Beziehung auf welche beim Feldspath keine symmetrische Stellung Statt findet, weil diese hier mit der parallelen zusammenfällt.

Was aber die wirklichen Zwillinge des Feldspaths nach dem Gesetze der Carlsbader Zwillinge betrifft, so reducirt sich die Frage: ob sie durch eine horizontale oder verticale Drehungsaxe müssen construirt werden? — auf die Frage: ob die Individuen

symmetrisch gegen die Abstumpfung der stumpfen Seitenkante der Säule, oder ob sie symmetrisch gegen die gerade Endfläche der Säule stehn? Da sie nun aber gegen beide Endflächen symmetrisch stehn, in Folge einer allgemeinen Eigenschaft der zwei- und dreigliederigen Formen — so hat die Frage beim Feldspath keinen Sinn, und es ist ganz beliebig, eine horizontale oder verticale Drehungsaxe, d. h. eine solche, die senkrecht auf der geraden Endfläche, oder senkrecht auf der Abstumpfung der stumpfen Seitenkante steht, zu nehmen. — Diese Frage bekömmt erst einen Sinn bei den analogen Zwillingen des Albitsystems und der ihm verwandten bei den ein- und zweigliederigen Formen.

Die Zwillinge des Albits, die den Carlsbader Feldspath-Zwillingen analog sind, bestehen meistentheils, vielleicht immer aus vier Individuen, von denen zwei und zwei nach dem gewöhnlichen Albitgesetze mit einander verwachsen sind, und diese Albit-Zwillinge sind es erst, die mit einander nach dem Carlsbader Gesetze verwachsen sind. Die gemeinschaftliche Gränze der nach dem Carlsbader Gesetze verwachsenen Albit-Zwillingen nähert sich auch hier, wie im Feldspath, mehr oder weniger der Abstumpfung der scharfen Seitenkante — so jedoch, daſs man kaum sagen kann, sie seyen in einer der Abstumpfung der scharfen Seitenkante mehr oder weniger genäherten Flächen an einander gewachsen — daſs man das Verhältniſs richtiger bezeichnet, wenn man sagt, sie seyen in eine solche Fläche *an einander gelegt* — denn die Individuen lassen sich leicht in dieser Richtung trennen, und zwar so, daſs die Tren-

nungsflächen die wirklichen Krystallflächen sind, die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten mit den ihr eigenthümlichen Unvollkommenheiten und Streifungen; den getrennten Individuen kann man es oft nicht mehr ansehen, mit welchen die Abstumpfungsflächen an einander gelegen haben. In diesem Zustande befinden sich wenigstens die Albitzwillinge von *Nertschinsk*, aus der *Dauphiné* und vom *Gotthardt*. — Die Albitzwillinge in diesen Doppelzwillingen bestehen häufig aus mehrfach wiederholten Zwillingsstücken nach demselben Gesetze, diese Zwillingsstücke beschränken sich oft nur auf eine geringe Ausdehnung, so dafs sie nicht die ganze Ausdehnung der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten haben. — Alle diese Umstände machen die sichere Entscheidung der Frage, in welcher Stellung die Individuen in der Zwilligsverwachsung nach dem Carlsbader Gesetze sich befinden, fast unmöglich. Es seyen nämlich die Individuen I und II untereinander nach dem Albit-Gesetze verwachsen und eben so III und IV. Die Albitzwillinge (I, II) und (III, IV) seyen untereinander nach dem Carlsbader Gesetze, d. h. so, dafs die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten in allen 4 Individuen gemeinschaftlich und die Seitenkanten in 4 Individuen untereinander parallel sind — so ist das über allen Zweifel stattfindende Verhalten in der relativen Lage der vier Individuen Folgendes: man denke sich drei aufeinander rechtwinkliche Ebenen, die eine (*B*) parallel der Abstumpfung der scharfen Seitenkante, die andere (*A*) senkrecht auf diese und parallel einer Säulenkante, die dritte (*C*) senkrecht gegen die beiden vorigen (im Feldspath sind es:

die gerade Endfläche der Säule, (*C*) die Abstumpfung der stumpfen Seitenkante (*A*) und die Abstumpfung (*B*) der scharfen Seitenkante der Säule, also die drei Axen-Ebenen). — Die Individuen I und II, III und IV stehen symmetrisch gegen *B*; die Individuen I und III, II und IV stehen symmetrisch gegen *A* und die Individuen I und IV, II und III stehen symmetrisch gegen *C*, — *es stehn also immer zwei und zwei Individuen symmetrisch gegen die drei Axen-Ebenen.* Hierüber ist kein Zweifel; zweifelhaft wird die Antwort erst, wenn die Frage so gegestellt wird: es seyen die Individuen I und II mit einander nach dem Albitgesetze verwachsen; es trete ein drittes Individuum nach dem Carlsbader Gesetze hinzu: wächst dieses an das Individuum II in Folge einer symmetrischen Stellung gegen die gerade Endfläche, oder in Folge einer symmetrischen Stellung gegen eine auf der geraden Endfläche und Abstumpfung der scharfen Seitenkante senkrechte Ebene? Diese Frage ist es erst, worauf die Antwort zweifelhaft ist, die schwer, vielleicht gar nicht durch die Beobachtung zu entscheiden — *die vielleicht überhaupt unstatthaft ist.*

Was ich hierüber beobachtet habe, ist, dafs in Fällen, wo nur vier Individuen bei genauer Untersuchung zu unterscheiden waren, die ausspringenden und einspringenden Winkel der *P* Flächen in den Albit-Zwillinge an demselben Ende lagen, also die einspringenden beider Individuen an entgegengesetzten Enden — so dafs die unmittelbar aneinander liegenden Individuen im Carlsbader Zwillinge symmetrisch in Beziehung auf eine Ebene, die senkrecht

auf der Abstumpfung der scharfen Seitenkante und der graden Endfläche steht, waren. Dasselbe habe ich auch in den Fällen beobachtet, wenn an dem Albitzwilling nicht ein neuer Albitzwilling, sondern nur bei genauer Untersuchung ein drittes Individuum angewachsen sich zeigt; auch dieses stand symmetrisch mit dem zunächst anliegenden Individuum gegen die bezeichnete Ebene. — Das Gegentheil von dieser Stellung, nämlich eine symmetrische Stellung der zunächst aneinander liegenden Individuen in Beziehung auf die gerade Endfläche, habe ich nirgends mit Sicherheit beobachten können. Diefs würde aber die Zwillingsstellung seyn, die durch Drehung um eine verticale Axe kann hervorgebracht werden.

Königsberg den 15. April 1831.

Nachschrift vom Professor *Weifs.*

Wir verdanken wie aus dem vorstehenden Aufsatze des Hrn. Prof. *Neumann* in Königsberg erhellt, den — leider etwas zu leichthin theoretisirenden Blättern des Hrn. Prof. *Breithaupt**), aufser der Erinnerung an feste Grundsätze, welche, wenngleich Hr. Prof. *Breithaupt* sich von ihnen auf eine leichte Art dispensirt, doch wirklich vorhanden sind, hier die scharfsinnigen, und ganz das Gepräge des Königsberger Krystallonomen tragenden Bemerkungen über die den Carlsbader Zwillingen ähnlichen Doppelzwillinge beim Albit. Die Controvers, welche Hr. Prof. *Neumann* zu diesen Mittheilungen veranlafste, hört hier auf; und ich habe defshalb, mit seiner Erlaubnifs, dasjenige

*) S. d. vorigen Jahrgang d. Jahrbuchs. Heft 11. S. 320 — 322.

weggelassen, was sich hier noch auf Hrn. Prof. *Breithaupt's* Aeufserungen bezog; denn während Hr. Prof. *Neumann* mit Consequenz für den Fall des Albits verfolgt, was er als den wahren Sinn des von Herrn Prof. *Breithaupt* in Bezug auf den Carlsbader Zwilling gebrauchten krystallographischen Ausdruckes auffafst, so hat Herr Prof. *Breithaupt* nicht allein von diesen Albitzwillingen nicht gesprochen, sondern war auch wohl weit entfernt, es mit einem krystallographischen Ausdrucke so streng zu nehmen.

Was den mir persönlich geltenden Angriff des Hr. Prof. *Breithaupt*(a. a. O. S. 320) betrifft, so hat es mich allerdings befremden müssen, über den Carlsbader Zwilling in der Weise, wie an dem eben angeführten Orte geschieht, belehrt werden zu sollen *in diesem Jahrbuch*, in welchem bereits im Jahrgang 1814 (B. X. Heft 2.) meine Abhandlung über denselben steht. Herr Prof. *Breithaupt* mufs diese Abhandlung, wenn er sie je gekannt hat, gänzlich vergessen haben; sonst würde er mich, der ich eben dort die Naturwidrigkeit der Vorstellung von Hemitropien dargelegt habe, den Carlsbader Zwilling doch wohl nicht durch Drehung um eine horizontale Axe hervorbringen lassen, oder, nachdem ich dort gezeigt habe, dafs ein Zwilling, wie ihn damals Hr. *Haüy* darstellte, und wie jetzt Hr. Prof. *Breithaupt* mir die Vorstellung andichtet, *geometrisch unmöglich sey*, nicht diese Entdeckung jetzt machen, und mich damit widerlegen wollen.

Hinwiederum finde ich über Hrn. Prof. *Breithaupt's* wenig gründliche und eben so wenig naturgemäfse Darstellungen von Zwillingsverhältnissen hier

noch Einiges zu sagen nöthig: „*Unter andern*" — ich commentire hiermit die obigen Worte des Hrn. Prof. *Neumann*, (S. 445 Z. 7) — das: daſs ein *Granatzwilling*, in dessen einem Individuum eine Hauptaxe des Oktaëders paralell seyn soll einer rhomboëdrischen im andern*) — ein krystallographisches Unding ist. — Ich kenne das Stück, welches Hr. Prof. *Breithaupt* für ein solches gehalten hat, und habe davon schriftliche ausführliche Rechenschaft nach Freiberg gesandt um Neujahr 1830; — es ist nämlich ein ganz anderer Zwilling; die Individuen haben gemeinschaftlich eine Fläche des niedrigeren Leucitoïdes

$$\left[a : a : \tfrac{1}{3} a \right];$$

die Oktaëderaxen, und was weiter folgt, liegen umgekehrt gegen diese Leucitoïdflächen. Die Differenz in der Richtung der vermeintlich parallelen Hauptaxe des einen und rhomboëdrischen Axe des andern Individuums beträgt demnach 4° 15′ 24″, 5.

Ich hege die Hoffnung nicht, daſs Herr Prof. *Breithaupt* an dem, was er über den Bavenoer Zwilling Neues vorgetragen hat, durch das werde irre werden, was Hr. Prof. *Neumann* zu dessen Beleuchtung hier kurz gesagt hat. Daher will ich ihm, vielmehr in seine eigenen Vorstellungen eingehend, das Allernächste bezeichnen, was er auf diesem Wege noch wird ferner zu entdecken haben. Dieſs wären Zwillinge, etwa bei Zirkon, Vesuvian, Zinnstein u. s. f., bei paralleler Hauptaxe ein Individuum um 45° gegen das andere gedreht, so daſs die Seitenfläche der einen (ersten) rechtwinklich vierseitigen Säule des einen Individuums parallel wird der der zweiten des

*) In diesem Jahrb. 1829. Heft 3.

andern; oder Zwillinge bei Quarz, Beryll, Apatit, Kalkspath, Turmalin oder so fort, bei paralleler Hauptaxe um 30° oder auch um 90° ein Individuum gegen das andere gedreht, so dafs die Seitenfläche der (ersten) sechsseitigen Säule des einen Individuums parallel wird der der zweiten (oder geraden Abstumpfung der Seitenkante) des andern.

Wie kommt es wohl, dafs solche Fälle nie vorgekommen sind? — Antwort: sie sind krystallonomisch unmöglich! —

---

2. *Natürliche Naphthaline oder Schererit vom Westerwald im Herzogthum Nasssau*,

vom

Dr. *I. Nöggerath.*

Die eigenthümliche Substanz aus dem Braunkohlen-Lager von *Uznach* bei *St. Gallen*, welche von *Stromeyer* *) unter den Namen *Schererit*, von *von Scherer* **) unter der Benennung *natürliche Naphthaline*, von *Könlein* ***) als *prismatisches Naphthalin-Harz* und noch zuletzt von *Macaire-Prinsep* †) in mineralogischer und chemischer Hinsicht beschrieben und bestimmt worden ist, hat sich nun auch in einer Braunkohlengrube auf dem *Westerwalde* wiedergefunden, und zwar mit Charakteren, welche dem Fofsile von Uznach vollkommen entsprechen.

*) *Kastner's* Archiv. X. S. 113 ff.

**) Ebendas. XI. S. 256 ff.

***) Ebendas. XIV. S. 178. — *Bibl. univ.* XXXVI. S. 316. und daraus in *Poggendorff's* Ann. XII. S. 336.

†) *Bibl. univ.* T. XL. Jan. 1829. S. 68 ff. und daraus in diesem Jahrb. 1829. I. S. 320.

Herr Markscheider *Dannenberg* in Dillenburg entdeckte dieselbe nämlich, jedoch in sparsamer Quantität, auf einer Nassauischen Braunkohlengrube, *Wilhelmszeche* genannt. Was derselbe mir Näheres über ihr Vorkommen mitgetheilt hat, werde ich am Schlufse dieser Notiz folgen lassen. Herr *Dannenberg* hat mir ein ganz ausgezeichnetes Exemplar aus seiner Sammlung zur Ansicht vorgelegt. Auf demselben zeigt sich die Substanz fest aufliegend auf bituminösen Holze. Etwas weit geöffnete Quer- und Längenspaltungen dieses bituminösen Holzes sind bis zu einer Dicke von mehr als zwei Linien mit dieser Substanz schneeweifs überzogen; hier zeigt sie sich von kleinblätterig schuppigem Gefüge. Auf den weniger geöffneten Längen-Absonderungen oder Rissen des Stücks erscheint sie dagegen als ganz dünner Anflug von ausgezeichnet sternförmig auseinanderlaufend strahliger Gestalt; die Sterne bis zu 6 und 7 Linien Durchmesser. Eine bestimmte Krystallform ist jedoch nicht zu erkennen. Die Sterne liegen oft so dünn auf, dafs sie bei ihrer geringen Masse vollkommen durchsichtig sind und man sie nur bei gewissen Lagen gegen das Licht durch ihren Perlenmutterglanz auf der braunen Holzfläche erkennen kann. Die Sterne sind der Art, wie sie bei manchen ganz dünn aufliegenden Wawelit vorkommen. Die Natur hat also bei dem Westerwalder-Fossil diejenige Form schon hervorgerufen, welche Herr *Stromeyer* durch das Schmelzen und Erstarren des Uznacher Analogons erhielt. Er sagt nämlich*): Das geschmolzene Fofsil schiefst beim Erkalten in Nadeln an, die ge-

*) A. a. O. S. 114.

wöhnlich sternförmig zusammen gehäuft sind, und zuweilen die Gestalt vierseitiger Prismen zu haben scheinen.“ Die unserm Fossile gewiss sehr nahe verwandte künstlich dargestellte Naphthaline zeigt auch Sternbildungen*). Es ist höcht wahrscheinlich, dass die natürliche Naphthaline auf ähnliche Weise und unter ähnlichen Umständen entstanden ist, wie wir die künstliche darstellen. Der Umstand, dass die Braunkohlenflötze am *Westerwalde* sehr zu Entzündungen geneigt sind, verbunden mit der nachfolgenden speciellen Bemerkung des Herrn *Dannenberg*, dass nicht allein die Grube *Oranien*, auf welcher im Jahr 1820 ein bedeutender Brand ausbrach, worüber Herr *Stifft* vollständige Nachrichten mitgetheilt hat,**) auf derselben Lagerstätte und in der Nähe der Grube *Wilhelmszeche* baut, sondern dass an den Wänden der Klüfte, worin die Naphthaline vorkommt, besonders in der Tiefe, sich eine russ- oder kohlenartige Substanz angesetzt hat; diese Verhältnisse deuten sehr darauf hin, dass die Naphthaline-Bildung hier das Product eines näher oder entfernter vorgekommenen Erdbrandes seyn könne, wobei sich dasselbe in den Spalten des Braunkohlenflötzes sublimirte. Aber eben so möglich ist es auch, dass Erhebungen und selbst Durchbrüche des Basalts in diesen Braunkohlenflötzen, welche von unten heran wirklich Statt gefunden haben, schon diese Sublimationen veranlassten. Dergleichen Erhebungen erwähnt Herr *Dannenberg*, und *Stifft* hat dieselben nicht allein um-

*) *Berzelius*, Lehrb. d. Chem. übers. von *Wöhler* 3. B. S. 1184.

**) *von Leonhard's* mineralog. Taschenb. 1823. S. 475 ff.

ständlich beschrieben, sondern auch die eigenthümlichen localen Veränderungen angegeben, welche dadurch in den Braunkohlenflötzen selbst entstanden sind, und welche die unverkennbarsten Spuren der Einwirkung einer bedeutenden Hitze an sich tragen.*)

Das der *natürlichen Naphthaline* gewiſs sehr ähnliche, von *Conybeare***) unter dem Namen *Hatchetin* beschriebene Fossil, welches mit Kalkspath und Bergkrystall in einem Eisenstein-Lager zu *Merthyr-Tydvil* in *Südwallis* vorkömmt, kann ein ähnlich gebildetes Sublimations-Product seyn, da jene Eisenstein-Lagerstätte zur Steinkohlenformation gehört.

Notiz von Herrn *Dannenberg*.

„Die Grube, in welcher der *Schererit* vorkam, führt den Namen *Wilhelmszeche;* sie liegt auf dem *hohen Westerwald* in dem Amte *Marienberg* bei dem Dorfe *Bach*, zwischen den Dörfern *Marienberg* und *Neukirch*, dem höchsten Orte des Westerwalder Plateau's. Die Hauptrichtung des Flötzes, welches in dieser Zeche bebaut wird, erstreckt sich von Norden nach Süden, und es verflächt sich dasselbe unter einem Winkel von 5—10 Graden in Westen. In Norden, Osten und Süden ist dasselbe von Basaltrücken (kammförmigen Erhöhungen, die sich nach der Kohlenablagerung von unten herauf bildeten und öfters die Flötze durchbrachen) unterbrochen, so daſs hier eine Mulde gebildet wird, die sich nach Westen ausdehnt, und mit dem Flötze der Grube *Oranien*, in wel-

*) *Stifft's* geognost. Beschr. des Herzogthums Nassau. Wiesbaden 1831. S. 519 ff.

**) *Annals of Phil.* I. S. 136.

cher im Jahr 1820 ein bedeutender Brand ausbrach, zusammenhängt. Die Lagerungsverhältnisse der Kohlen sind folgende: Ein gewöhnlich dichter Basalt, dessen Stelle auch Dolerit und ein wackeartiger Basalt mit Blasenräumen, die öfter mit Arragon, Mesotyp, Analcim u. s. w. ausgefüllt sind, vertritt, macht die Grundlage der ganzen Formation aus. Auf den Basalt folgt ein Flötz von plastischem Thon, eine Linie bis höchstens ein Fuſs mächtig, von den Bergleuten Kohlen- oder Bergmutter genannt; dann folgt das meist aus bituminösen Holze bestehende Hauptkohlenflötz, welches nie unter 2, aber bis zu 14 Fuſs mächtig ist. Auf diesem Flötze lagert ein höchstens 18 Fuſs mächtiger Thon, in welchem sich mehrere Abdrücke von Blättern finden, besonders in Formen, die den Gattungen Acer oder Platanus und Salix oder Ligustrum ähnlich scheinen. Auf diesen Thon folgt wieder ein Kohlenflötz, welches aber nie mächtiger als 6 Fuſs ist; das bituminöse Holz geht darin mehr zur eigentlichen Braunkohle über; daher dieses Flötz für die dortigen Verhältnisse nicht bauwürdig ist. Darauf folgt Thon, der öfter eine Mächtigkeit von 80 Fuſs erreicht, und auf diesen abermals ein Thonlager, welches aber Basaltgerölle umschlieſst und bis zu Tage herauf reicht. Das Hauptflötz ist durch Klüfte, eine Linie bis drei Zoll mächtig, in kubische Massen von 2 bis 30 und 40 Kubiklachter Inhalt getheilt. In einer solchen, einen halben Zoll weiten Kluft kam der *Schererit* vor. Die Kohle um diese Kluft zeichnet sich vorzüglich durch ihre gröſsere Festigkeit aus. An den Wandungen der Klüfte kömmt besonders in dem Tiefsten der Mulde eine ruſsartige

Substanz vor, dem Kienrufs äufserlich ähnlich, welche ein Verbrennungs-Product zu seyn scheint."

Vermischte Notizen.

1. *Beobachtungen, gemacht zum Theil bei chemischen Vorträgen,*

von

J. W. Doebereiner.

I. Ueber Entzündung des Knallgases durch Platinmohr.

Wenn man eine cylindrische Glasflasche *a a a a* (Fig. 1) von 10 bis 20 Kubikzoll Capacität mit reinem Knallgas, d. h. mit einer Mischung aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas füllt und dann in das Gasgemisch eine an einem Korkstöpsel *b* befestigte Platinpille, wie ich solche zu eudiometrischen Versuchen empfohlen habe, senkt: so erhitzt sich letztere schnell bis zum Weifsglühen, und das Gas explodirt dann mit starkem Knalle. Ist die Pille nicht tief, sondern nur bis *c* eingesenkt, so wird durch die Explosion blos der Stöpsel fortgeschleudert und das Glas bleibt ganz und unverrückt; hängt aber die Pille in der Mitte des Glases bei *d*; so wird letzteres durch die Explosion zerschmettert, oder wenn es sehr spröde ist, zermalmt. Im ersten Falle verbrennt das Gasgemisch von oben nach unten, aber nicht auf einmal, sondern nach und nach, ungefähr so, wie feuchtes Schiefspulver; im zweiten Falle wird das Gas mit einem Mal entzündet, wo dann die Stofskraft des erzeugten glühenden Wassergases gleich stark nach allen Seiten wirkt, und das Glas, wenn

dieses nicht sehr stark und kugelförmig ist, zerschmettert wird.

II. *Ueber technische Anwendung der Stofskraft des explodirenden Knallgases.*

Ich habe schon lange daran gedacht, die Stofskraft des explodirenden reinen Knallgases mechanisch, d. h. zur Bewegung einer kleinen Dampfmaschine zu benützen; aber es fehlt mir an Mitteln, diesen Gedanken auf dem Weg eines im Grofsen auszuführenden Experimentes, wozu ein kostbarer Apparat erforderlich ist, zu prüfen. Es ist dieses ein Versuch, welcher am leichtesten in der polytechnischen Anstalt zu Berlin ausgeführt werden könnte. Die gröfste mechanische Wirkung läfst sich freilich nur von der Explosion eines aus 1 Volumen ölbildendem Gas und 3 Vol. Sauerstoffgas bestehenden Knallgases erwarten, aber dieses kann leider nicht durch Platin, sondern nur durch den elektrischen Funken oder durch eine Flamme entzündet werden, und würde daher, wenn man es zur Bewegung mechanischer Kräfte benützen wollte, eine complicirtere Vorrichtung, als die Entzündung des reinen Knallgases erfordert, nothwendig machen. Aber man fange nur an, diesen Gegenstand experimentirend zu behandeln, und das Unternehmen wird gewifs, besonders wenn man dabei mit Kenntnifs und Umsicht zu Werke geht, mit interessanten Resultaten für die technische Mechanik belohnt werden.

III. *Ueber Iridmohr und dessen ausgezeichnete Zündkraft.*

Die Zündkraft des Platinschwamms kann durch verschiedene Einflüsse geschwächt, aber auch leicht wieder hergestellt werden, dadurch, dafs man den

Schwamm mit fein zertheiltem Irid, wie solches bei der pyrochemischen Zersetzung des Iridsalmiaks gewonnen wird, bestäubt. Dieses Metall wirkt bei weitem nicht so capillarisch auf die in der Luft schwimmenden fremdartigen Stoffe, wie der Platinschwamm, und bleibt daher stets zündend. Seine Zündkraft ist nicht allein dauernder, sondern auch gröfser als die des Platins, und es kann daher statt des letztern auch allein als Zünder für das Wasserstoffgas, d. h. zur Darstellung von Iridfeuerzeugen gebraucht werden. (Oelbildendes Gas und Kohlenoxydgas werden in ihrem mit Sauerstoffgas vermischten Zustande vom Iridstaube so wenig wie vom Platinschwamm entzündet). Ich glaube, dafs diese Notiz denjenigen Chemikern angenehm seyn werde, welche den Platinschwamm nicht so zu behandeln wissen, dafs derselbe fortan zündend bleibt.

Ich habe Irid auf nassem Wege durch Behandlung des schwefelsauren Iridoxydes mit Alkohol reducirt. Das Reduct sieht aus wie Platinmohr, ist aber nicht so zündend wie dieses, hat jedoch ebenfalls die Eigenschaft, den Alkohol zu bestimmen, dafs er sich mit Sauerstoffgas zu Essigsäure verbindet. Da das Irid zündender ist, als das Platin, so hatte ich erwartet, dafs der Iridmohr im Alkoholdampf schneller und stärker erglühen würde, als der Platinmohr, — aber es erfolgte gerade das Gegentheil, d. h. gar kein Erglühen, woran aber vielleicht nur ein noch nicht erforschter Umstand schuld ist.

Späterhin fand ich nämlich, dafs der Iridmohr weit zündender, als der Platinmohr, erhalten wird, wenn man die mit Alkohol vermischte Auflösung des schwe-

felsauren Iridoxydes nicht durch Wärme, sondern durch das Licht sich zersetzen läfst, dann den abgeschiedenen Mohr mit einer grofsen Menge destillirten Wassers fast bis zum Sieden erhitzt und ihn hierauf bei + 100° C. trocknet. Fast die kleinsten Staubtheilchen des so gewonnenen Präparats entglühen augenblicklich zischend, wenn sie auf mit Alkohol befeuchtetes Druckpapier gestreut werden, und nehmen dabei die graue Farbe des durch Glühen des Iridsalmiaks erhaltenen Iridstaubs an. — Ob auch Palladium und Rhodium solche Zündpräparate liefern, kann ich wegen Mangels an hinreichender Quantität dieser Metalle nicht versuchen. *Berzelius* ist damit, wie ich glaube, reichlich versehen; möchte er geneigt seyn, die Sache zu untersuchen und die Resultate mitzutheilen. — Der Irid- und Platinmohr entzünden das mit Sauerstoffgas vermengte Wasserstoff- und Kohlenoxydgas *plötzlich*, aber nicht das ölbildende Gas. Da letzteres die brennbare Grundlage des Alkohols und des Aethers ist, und die Dämpfe beider Flüssigkeiten von jenen Präparaten entzündet werden: so ist es wirklich auffallend, dafs das Oelgas ein so negatives Verhalten zeigt.

IV. Doebereiner's portatives Iridfeuerzeug und Wasserstoffgas-Reservoir, (und dessen Idee von einer chemischen Windbüchse).

Dieser für den reisenden Chemiker sehr bequeme und nützliche Apparat besteht aus einer etwa ½ Zoll weiten heberförmig gebogenen Glasröhre Fig. 2. *a a a*, welche an dem einen Ende *b* zugeschmolzen, am andern Ende *c* aber mit einer luftdicht aufgekitteten Messinghülse, zur Aufnahme eines kleinen, bei

sehr starkem Drucke noch luftdicht schliefsenden Hahns *d* versehen, und durch eine verschiebbare Vorrichtung von Messing *e* vor Zerbrechen (bei zufälligem Aus- oder Aneinanderdrücken der beiden Schenkel) geschützt ist. Der kürzere, etwa 6 Zoll lange Schenkel der Röhre dient zur Aufnahme: 1) eines kleinen Zinkcylinders *f*, welcher auf einem in der Biegung der Röhre befestigten, in seiner Achse durchbohrten Korke ruhet, und 2) der zur Entwickelung des Wasserstoffgases dienenden Salzsäure, womit fast der ganze Raum des Schenkels angefüllt wird. Der andere, um 1 Zoll längere Schenkel, welcher während der Füllung des kürzern Schenkels mit liquider Salzsäure mit der in ihm enhaltenen Luft gefüllt bleibt, hat die Function, die eben genannte saure Flüssigkeit in sich aufzunehmen, wenn diese durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas (bei geschlossenem Hahn) aus dem kürzern Schenkel verdrängt wird, und die dabei zusammengeprefst werdende Luft eingeschlossen zu erhalten, damit dieselbe beim Oeffnen des Hahns, d. h. beim Ausströmen des (in gleichem Grade zusammengeprefsten) Wasserstoffgases durch den Hahn, die saure Flüssigkeit in den kürzern Schenkel zurückdrücke und aufs Neue mit dem Zink in Berührung bringe. Da durch diese Berührung immer wieder die Entwickelung von Wasserstoffgas veranlafst wird, so stellt der Apparat gewissermafsen ein sich selbst füllendes Reservoir für dieses Gas dar. Dieses Reservoir kann nun 1) als solches beim Gebrauche von Wasserstoffgas zu eudiometrischen Versuchen, und 2) als portatives Irid- oder Platinfeuerzeug gebraucht werden. Im ersten Falle schraubt man auf den Hahn *d*

die messingene Schale *h h* (Fig. 3.), füllt diese mit Wasser, setzt auf die obere Mündung des Hahns die graduirte Röhre, welche ganz oder zum Theile mit Wasserstoffgas gefüllt werden soll, und öffnet nun den Hahn ein wenig, wo dann das Gas augenblicklich ausströmt. (Die ersten Gasblasen darf man nicht aufsammeln, weil sie mit der in der obern Mündung des Hahns enthaltenen atmosphärischen Luft verunreinigt sind). Im zweiten Falle schraubt man auf den Hahn *d* den kleinen Zündapparat *i i i* (Fig. 2), bestehend: 1) aus einer 1½ Zoll langen und etwa 1 Linie weiten Messingröhre *k k*, in deren oberem Ende ein heberförmig gebogenes Glasröhrchen *l l* von einem sehr kleinen Oeffnungsdurchmesser eingekittet ist, und 2) aus einem messingenen Behälter *m* für den Irid- oder Platinschwamm von der Gröfse eines kleinen Fingerhutes; er ist mit einem beweglichen Deckel *n* versehen und ruht auf einem mit Schrauben versehenen Stativchen *o o o*, welches so eingerichtet ist, dafs es hoch und niedrig, vor- und rückwärts gestellt werden kann. Nimmt man von *m* den Deckel *n* weg, und öffnet dann den Hahn *d*, so strömt das Wasserstoffgas durch diesen und die Röhren *k k* und *l l* in das in *m* enthaltene zündende Metall, wo es sogleich entflammt und so lange brennt, dafs man Zeit genug hat, daran eine Kerze oder Spirituslampe zu entzünden.

Ich bediene mich des hier beschriebenen Apparates bereits seit 6 Jahren (sowohl auf Reisen, wie zu Hause) und finde ihn äufserst bequem und brauchbar. Die Röhre derselben, welche das Reservoir bildet, ist etwas stark und widersteht gewifs einem Drucke von

30 bis 40 Atmosphären. Ich fülle ihn immer mit so viel Salzsäure, dafs nach beendigter Entwickelung des Wasserstoffgases dieses (und die Luft im längern Schenkel) dem Drucke von ohngefähr 5 bis 6 Atmosphären unterliegt. Will man den Druck vergröfsern, d. h. das Gas noch mehr zusammenpressen, so mufs man nicht blos den kürzern Schenkel, sondern auch den gebogenen Theil der Röhre mit Salzsäure füllen.

Man sieht leicht ein, dafs man sich dieser Vorrichtung, mit einer kleinen Abänderung des Hahnes, statt einer Compressionsmaschine zum Laden der Windbüchsen bedienen kann. Die Ausführung dieser Idee von einer chemisch-mechanischen Windbüchse kann wohl jeder mechanische Künstler übernehmen. Die Mittel, die Kraft eines solchen Gasgewehres zu verstärken und die Wirkung desselben furchtbar zu machen, liegen dem Chemiker so nahe, dafs ich nicht nöthig habe, sie zu nennen. Sie sind von der Art, dafs sie, richtig angewandt, selbst das gewöhnliche Blasrohr zu einer furchtbaren Vertheidigungs- und Angriffswaffe machen, und *dürfen daher von dem Chemiker nicht bekannt gemacht werden*, am wenigsten in der jetzigen Zeit, wo das Leben so feindlich und unversöhnlich sich dem Leben entgegenstellt, und wo der Chemiker der Welten, mit unsichtbarem Geschosse schlagend, den Vermittler des Friedens und den Versöhner des Menschen macht.

Wenn ich vom Wasserstoffgase rede oder schreibe, so werde ich immer an den schon seit langer Zeit gehegten Wunsch erinnert, dafs es endlich den Chemikern gelingen möchte, dieses brennbare Gas in jeder beliebigen grofsen Menge aus dem Wasser, ohne alle

Mitwirkung irdischer Materie darzustellen, damit die Nachkommen sich desselben als Brennmaterials bedienen könnten, wenn jedes andere Feuermaterial durch den Gebrauch ihrer Vorfahren völlig aufgezehrt worden ist. Man wird vielleicht darüber lächeln, wenn ich wegen eines Mangels, der erst in einer sehr fernen Zukunft eintreten kann, meine individuellen Besorgnisse und Wünsche auszusprechen wage; aber ich glaube, dafs die Sache schon um der Wissenschaft willen der ernstesten Betrachtung, so wie der speculativen Thätigkeit der ausgezeichnetesten Chemiker unserer Zeit würdig sey, und dafs man nicht unterlassen dürfe, die uns zu Gebote stehenden Kenntnisse, welche zur Erreichung irgend eines guten Zweckes dienen, zu gebrauchen und dem allgemeinen Besten zu widmen. Wir wissen schon seit sehr langer Zeit, dafs das Wasser durch schlagende Funken der „gewöhnlichen" Elektricität in seine Bestandtheile zerlegt werde; dafs diese Kraft überall vorhanden und thätig sey; dafs sie durch metallische Materie gesammelt und nach Belieben an jeden Ort und in jeden Raum geleitet werden könne u. s. w.; aber wir haben diese Kenntnisse noch nicht dazu benützt, die ungeheuere Menge von Elektricität, welche in der Luft enthalten ist, gleichsam in Masse zu sammeln und zur Decomposition des Wassers oder anderer Körper *im Grofsen* zu verwenden. Fehlt es zur Ausführung so gigantischer chemischer Unternehmungen an pecuniären Mitteln: so theile man wenigstens seine Gedanken über die Ausführung derselben mit, oder nehme dabei die Hülfe und Theilnahme reicher Fürsten in Anspruch. Diese selbst sind in der Regel zu solchen Unterstützungen, wenn sie

die Wichtigkeit dessen, was sie unterstützen und fördern sollen, einsehen, geneigter als man denkt. Sie sind aber dieses auch nicht umsonst, denn jedes gelungene große und bleibende Werk trägt den Namen dessen, der es werden, entstehen oder hervorgehen ließs, bis in Ewigkeit an sich, und die Geschichte schreibt denselben mit unvergänglichen Buchstaben in jenes große Buch ein, welches der Aufbewahrung aller schönen, großen und nützlichen Thaten gewidmet ist.

Dieſs zur Bezeichnung des Gegenstandes, welcher künftig mich experimentirend beschäftigen soll, wenn die dazu erforderlichen Bedingungen, welche ich so eben gemacht habe, nicht unerfüllt bleiben.

V. Ueber Nobili's elektrochemische Farbenfiguren.

Die nach dem von mir angegebenen Verfahren mit Platin spiegelglänzend überzogenen Uhrgläser eignen sich am besten zur Darstellung der *Nobili*schen Farbenfiguren auf elektrischem Wege. Die Farbenringe, die sich bekanntlich von einem Punct aus peripherisch entwickeln, sind, besonders bei lebhaftem Lichte, so glänzend, daſs das Auge fast schmerzhaft afficirt wird. Auflösungen von Bleioxyd und Manganoxydul geben die brillantesten Farben und diese Farben sind beständig, weil sie durch die Hyperoxyde des Bleis und Mangans gebildet werden, wogegen die nach *Fechner's* Methode erzeugten Farbenringe sehr bald verschwinden, weil das Kupfer, wodurch sie hervorgebracht werden, sich auf dem Silber und Platin sehr bald oxydirt.

Setzt man die Auflösung von Blei- oder Manganoxyd zwischen Platinflächen mehrere Tage lang

dem Einfluss eines mäfsig starken elektrischen Stromes aus, so belegt sich die positive Platinfläche mit einer dichten glänzenden Rinde von Blei- oder Manganhyperoxyd, welche sich ablösen und als elektrochemiches Präparat aufbewahren läfst.

Obgleich *Nobili's* Versuche, so wie gar manche andere Experimente, welche gefällige Erscheinungen geben, blose „Spielwerke" sind, wenn man sie nämlich spielend und ohne wissenschaftlichen Zweck anstellt, so haben erstere doch für mich einen besondern Reiz, weil die Resultate, die sie geben, bei gehöriger Würdigung und Vergleichung mit anderen analogen Erscheinungen zur Erklärung vieler der letzteren dienen, und dabei die Sammlung der ästhetischen oder geistigen Formen, in die der Chemiker die rohen Stoffe verwandelt, bereichern.

Die glänzendsten und sanftesten mobilen Farben stellen sich auf der Oberfläche des polirten dünnen Kupferbleches dar, wenn man ein etwa 1½ Zoll langes und ¾ bis 1 Zoll breites Stückchen desselben in der Weingeistflamme erhitzt. Es erscheinen alsbald an dem Theile des Bleches, welches der Wirkung der äufseren Flamme ausgesetzt ist, alle Farben des Regenbogens in vollem Glanze, während der Theil des Bleches, welcher von der innern Flamme berührt wird, rein metallisch glänzend und kupferroth bleibt. Bewegt man dann das Blech langsam durch die Flamme, so zeigt sich das schönste mobile Farbenspiel, welches theils durch Oxydation der noch metallischen Oberfläche, theils durch partielle oder totale Reduction des irisirenden Oxydes veranlafst wird, und Stun-

den lang unterhalten werden kann. Ich wähle diesen Versuch, um zu zeigen, wie die äufsere Flamme oxydirend und die innere reducirend wirke. Dem Bleche selbst gebe ich zuvor die Form wie Fig. 4. und befestige es bei *a* an eine Glasröhre *b*, damit man es bequem halten und in der Flamme hin und her bewegen könne.

VI. Sauerstoffäther in alten Weinen.

Ich finde, dafs sehr alte Rhein- und Frankenweine immer etwas Sauerstoffäther enthalten. Dieser bildet sich allmälig durch partielle Oxydation des Alkohols; er ist es allein, welcher jenen Weinen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleiht. Junge geistreiche Weine nehmen den Charakter eines hohen Alters an, wenn man sie mit ein wenig Sauerstoffäther vermischt oder in einem viel Luft enthaltenden Raume nach *Sömmering's* Methode bläselt, d. h. in mit Blasen verbundenen weiten Gefäfsen. durch Verdampfen entwässert, wo dann immer ein Theil Alkohol durch den Sauerstoff der eingeschlossenen Luft zu Sauerstoffäther oxydirt wird. Noch schneller erfolgt diese Metamorphose des Weins unter Mitwirkung des Platinmohrs; dieser verwandelt nämlich den Alkohol nicht in Essigsäure, sondern in Sauerstoffäther, wenn nur wenig Luft vorhanden ist und der Zutritt derselben retardirt oder ganz verhindert wird.

Den an Sauerstoffäther reichsten Wein trank ich vor 2 Jahren bei meinem Freunde *Schweigger*; ich habe aber die Herkunft, den Namen und das Alter dieses Weines vergessen, und weifs weiter nichts von ihm zu sagen, als dafs ich seinen Charakter sehr

ernst und seine Wirkung recht durchdringend und belebend gefunden habe.*)

VII. Ammoniak in den Weinen.

Alle Arten von Wein und Bier, die ich bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit gehabt, und selbst gegohrene Auflösungen von reinem Zucker in reinem Wasser, enthalten etwas Ammoniak, und es ist daher mehr als wahrscheinlich, dafs der Stickstoff des Fermentes, welches bei der Gährung nach und nach verschwindet, und von welchem *Proust* und *Thénard* nicht wissen, was aus ihm wird, sich während der Fermentation mit dem Wasserstoffe des Ferments zu Ammoniak verbindet. Auch Kartoffel- und Getreidebranntwein enthält zuweilen Ammoniak, (wahrscheinlich an Essigsäure gebunden) wovon man sich überzeugen kann, wenn man denselben mit Kali destillirt, und den ersten Theil des Destillats mit einer Auflösung von Platinchlorid vermischt, wo dann sogleich Platinsalmiak gebildet wird.

Aus einigen Versuchen, die ich in diesem Sommer angestellt habe, scheint hervorzugehen, dafs die Menge des gebildeten Ammoniaks um so gröfser sey, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Gährung Statt findet.

Ganz klare Zuckerauflösungen gähren langsam; weil das Ferment sich bald zu Boden setzt, vermengt man aber dieses zuvor mit gröblich gepulverter leichter Holzkohle, so erhält es sich in der Flüssigkeit

*) Dieser Wein, ein Rhoder, war von einem nunmehr verstorbenen Weinbergbesitzer in der Pfalz selbst erzogen und gepflegt worden, und lässt sich Näheres über denselben jetzt nicht wohl ermitteln. *D. H.*

stets schwimmend und die Gährung selbst geht dann rasch von Statten.

VIII. Merkwürdige Ammoniakbildung.

In dem Processe der Bildung des Platinmohrs nach der von mir in *Kastner's* Archiv angegebenen Methode, welche darin besteht, daſs man eine Auflösung von Platin in Königssäure mit einem Ueberschusse von Aetzkali und etwas Weingeist vermischt, und die Mischung so lange dem Licht aussetzt, bis alles Platinsalz zersetzt und das Platin zu Mohr reducirt ist, wird immer, wenn in der Platinauflösung noch Salpetersäure enthalten war, am Ende des Processes so viel Ammoniak gebildet, daſs die über dem Platinmohr stehende Flüssigkeit höchst stechend ammoniakalisch riecht. Luft wird dabei nicht absorbirt und der Stickstoff des Ammoniaks muſs daher seinen Ursprung aus der Salpetersäure haben. Diese ist aber theils mit Platinoxyd, theils mit Kali, zu salpetersaurem Platinoxyd - Kali verbunden, mithin in einem Zustande, wo sie vor der desoxydirenden Wirkung des Alkohols völlig geschützt zu seyn scheint. Doch beweist der Erfolg gerade das Gegentheil und man wird, um die Bildung des Ammoniaks in jenem Processe erklären zu können, annehmen müssen, daſs die Salpetersäure in der genannten Salzverbindung mit dem Platinoxyde zu einer Doppelsäure verbunden enthalten sey, daſs diese Säure durch die Reaction des Alkohols zu Platin und Stickstoff reducirt und letzteres hierauf durch das vorhandene freie Kali bestimmt wird, sich mit den Elementen des Wassers zu salpeteriger Säure und zu Ammoniak zu verbinden. Der Alkohol selbst wird dabei in Essigsäure verwandelt.

Die Bildung des Ammoniaks dauert so lange fort, bis alles Platin zu Mohr reducirt ist. Enthält dieses nur noch eine Spur von Platinsalpeter, so bildet er bei wiederholter Behandlung mit einer alkoholhaltigen Kaliauflösung nach kurzer Zeit wieder Ammoniak, so viel, dafs dasselbe nicht blos durch flüchtige Säuren, sondern auch von den Geruchsorganen erkannt werden kann. Die Anwendung einer salpetersäurehaltigen Platinauflösung zur Darstellung des Platinmohrs, nach meiner Methode, ist also sogar vortheilhaft, insofern nämlich, als das Aufhören der durch die Salpetersäure veranlafsten Bildung des Ammoniaks das Ende des Reactionsprocesses sicher anzeigt. Wird dann der Mohr erst mit gewöhnlichem, dann mit essigsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet: so hat man ein Präparat, welches sich genau wie das nach *Davy's* und *Liebig's* Methoden bereitete verhält und völlig frei von Chlor uud anderen Stoffen ist.

Der Platin- und Iridmohr zeigt ein merkwürdiges mechanisches Verhalten gegen verschiedene Flüssigkeiten: er wird nämlich beim starken Befeuchten mit solchen Flüssigkeiten, welche in seiner Berührung keine Veränderung erleiden, wie z. B. Wasser, Essigsäure u. s. w. blos genäfst, ohne dabei Luft zu entlassen, wogegen es beim Befeuchten mit Alkohol oder alkoholhaltigen Flüssigkeiten sich nicht blos erwärmt, sondern auch in eine gleichsam gährende Bewegung geräth, und dabei so viel Luft ausgiebt, dafs die teig- oder breiartige Masse sich wie gährender Brodteig hebt und auf allen Puncten ihrer Oberfläche kleine Luftblasen zeigt, welche schnell zerplatzen und im-

mer wieder durch neue ersetzt werden, so lange, bis der Alkohol ganz gesäuert ist. Dieselben Erscheinungen finden auch Statt, wenn man ihn mit Essigsäure befeuchtet, welche noch etwas, wenn auch nur sehr wenig, Alkohol enthält, und man kann daher leicht erforschen, ob die durch Platinmohr gebildete Essigsäure rein sey oder noch ungesäuerten Alkohol enthalte. — Das, was sich luftförmig entwickelt, kann auch nichts anderes, als das Stickgas der in dem Platinmohr verdichtet enthaltenen Luft seyn, da der Sauerstoff augenblicklich von dem Alkohol angezogen wird. *Liebig* hat bei seinen schönen Versuchen über die luftverdichtende Kraft des Platinmohrs nicht nachgesehen, ob die von letzterm absorbirte Luft, wie die der Atmosphäre, oder wie die des Wassers und des Alkohols, oder noch anders zusammengesetzt sey. Man hat den Umstand, daſs reines Wasser und reiner Alkohol das Stickgas und Sauerstoffgas aus der Luft stets in dem Verhältnisse von 2:1 anziehen, (und auch daſs die luftabsorbirende Kraft des Alkohols 4 mal gröſser als die des Wassers ist) noch nicht genug gewürdigt, und man sollte in allen Fällen, wo Luft in groſser Menge mechanisch absorbirt wird, untersuchen, in welchem Verhältnisse die Bestandtheile der absorbirten Luft zu einander stehen. Solche Versuche sind zwar delicat, aber auch eben deſswegen unterhaltend und dabei oft recht belehrend.

IX. Ueber Entdeckung kleiner Mengen von Salpetersäure.

Da die hier erzählte, durch Salpetersäure bedingte, Bildung des Ammoniaks an den Mangel sicherer Reagentien für Salpetersäure erinnert: so will ich noch bemerken, daſs man sehr kleine Mengen dieser Säure,

oder ihrer Salze, in einer wässerigen Flüssigkeit auf folgende Art nicht blos entdecken, sondern sogar quantitativ bestimmen kann. Man vermischt die zu prüfende Flüssigkeit mit ihrem gleichen Gewicht, oder etwas mehr, concentrirter Schwefelsäure, setzt das Gemisch in einer graduirten Glasröhre, deren übriger Raum mit Quecksilber angefüllt ist, mit einigen Stückchen Kupferblechs in Berührung, und läſst das Ganze, nachdem das offene Ende der Röhre mit Quecksilber gesperrt worden, an einem warmen Orte so lange stehen, bis keine Gasentwickelung, welche sehr bald eintritt, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure oder ein Salz derselben enthalten ist, mehr Statt findet. Das entwickelte Gas ist Salpetergas — das Product der partiellen Desoxydation der *gesammten* Salpetersäure, welche frei oder gebunden vorhanden war. Man bestimmt dann sein Volumen auf die bekannte Art und berechnet aus diesem das Gewicht der Salpetersäure; 1 (corrigirter) rheinl. D. D. Kubikzoll Salpetergas entspricht 0,71 Gran Nürnb. M. G. wasserleerer Salpetersäure. Bei diesem Verfahren wird darum die sämmtliche Salpetersäure zu Salpetergas reducirt, weil die vorhandene groſse Menge von Schwefelsäure nicht gestattet, daſs ein Theil der Salpetersäure sich mit dem gebildeten Kupferoxyde verbindet, sondern vielmehr diese bestimmt, das Kupfer blos zu oxydiren und sich in Salpetergas zu verwandeln. Enthielt die Probeflüssigkeit Chloride und fürchtet man, daſs mit dem Salpetergas etwas Chlorwasserstoffgas entwickelt werden möchte: so kann, wenn dieses der Fall seyn sollte, letzteres leicht dadurch entfernt werden, daſs man zu der rückständigen Flüssigkeit in der Röhre etwas Was-

ser aufsteigen läfst, damit sie verdünnt und dadurch fähig gemacht werde, das Chlorwasserstoffgas vollständig zu absorbiren. Wer pneumatisch-chemische Arbeiten liebt und die zur Ausführung derselben erforderliche Geschicklichkeit besitzt, wird diese Methode der Entdeckung und quantitaven Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure bei wiederholter Prüfung praktisch und genau finden.

X. *Bemerkungen bei der Chlorbereitung.*

Geiger erklärt bei der von ihm in seinem trefflichen *Handbuche der Pharmacie* S. 249 ff. gegebenen Vorschrift zur Darstellung des Chlors aus Kochsalz durch Behandlung desselben mit gewässerter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd: dafs alles in dem Kochsalz enthaltene Chlor in Freiheit gesetzt würde, wenn man auf 1 Atom Salz (und Braunstein) 2 Atome Schwefelsäure und die nöthige Menge Hyperoxyd einwirken liefse. Ich habe diese Angabe in meinem *Bucholz* nachgeschrieben, später aber empirisch geprüft, wo ich dann fand, dafs bei diesem Verhältnisse der Materialien nicht viel mehr als die Hälfte des in dem Kochsalz enthaltenen Chlors entwickelt wird, und dafs die andere Hälfte desselben mit Mangan verbunden zurückbleibt. Vermischt man daher den Rückstand, welcher kein Gas mehr ausgiebt, mit noch 2 Atomen Schwefelsäure, so dafs von dieser im Ganzen 4 Atome auf 1 Atom Kochsalz kommen, so liefert derselbe beim nachherigen Erhitzen noch eine sehr grofse Quantität Chlorgas. Derselbe Erfolg findet aber auch Statt, wenn man jenen Rückstand blos, d. h. ohne ihm eine neue Quantität Schwefelsäure beizufügen, bis zur Trockene abdestillirt und

die trockne Salzmasse nach und nach stärker und so lange erhitzt, bis kein Gas mehr auftritt; das sich entwickelnde Gas ist Chlor, vermengt mit sehr viel Manganchloridgas, welches von Kalilauge so rasch wie das Chlorgas absorbirt wird, und dabei so viel Manganoxyd absetzt, daſs die Lauge davon ganz dickflüssig wird. Nach einiger Zeit löst sich das Oxyd in der Chlorkalilauge zu einer grünen oder rothen Flüssigkeit auf, indem es in Mangansäure verwandelt wird.

Vorstehende Erscheinungen lassen sich leicht aus dem Erfolg nachstehender Versuche erklären.

Löst man gleiche Atome zweifach schwefelsaures Kali oder Natron und Kochsalz, oder statt dessen auch Manganchlorür, in Wasser auf und erhitzt die Auflösung in Berührung mit Manganhyperoxyd bis zum Sieden, so wird keine Spur von Chlor entwickelt. Dampft man aber die Auflösung mit dem beigemengten Hyperoxyde bis zur Trockene ab, und erhitzt dann den trockenen Rückstand in einer Glaskugel, so entwickelt sich Chlor- und Manganchloridgas. Dieſs beweist, daſs die sauren schwefelsauren Alkalien die genannten Chloride (das Kochsalz und Manganchlorür) nicht auf dem nassen, sondern nur auf dem trockenen Wege zersetzen. Da nun aber in dem Processe der Entwickelung des Chlors aus Kochsalz durch die Reaction der Schwefelsäure stets saures schwefelsaures Natron entsteht, und dieses mit Wasser in Berührung ist: so kann das durch die Reaction der gebildeten Salzsäure auf das Manganhyperoxyd gleichzeitig erzeugt werdende Manganchlo-

rür nicht durch die an das schwefelsaure Natron gebundene überschüssige Schwefelsäure, sondern nur entweder durch freie Schwefelsäure, oder durch Entfernung des Wassers zersetzt werden, wo dann im ersten Fall ein Gemisch von saurem schwefelsauren Natron und saurem schwefelsauren Manganoxydul, im letzten Fall aber neutrales schwefelsaures Maganoxydul-Natron als Rückstand bleibt. Der erste (saure) Rückstand kann, nachdem er von dem noch beigemengten Hyperoxyde getrennt worden, zur Trockene abgedampft, und statt Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure benützt werden.

Man betrachte diese Mittheilung als eine Berichtigung der Erklärung, welche ich von dem Processe der Entwickelung des Chlors in meinem *Bucholz* gegeben habe.

XI. Ueber das Verhalten der Magnesia zu einigen Metallsalzen.

Die Herren Herausgeber des, der Experimental-Kritik gewidmeten, *Magazins für Pharmacie* bestätigen im Augusthefte desselben die Brauchbarkeit der von *Fuchs* bekannt gemachten Methode, das Eisenoxyd von dem Eisenoxydule zu scheiden*), und bemerken dabei, daſs man sich nicht blos zu dieser Scheidung, sondern auch zur Scheidung des Eisenoxydes vom Manganoxydul, der Magnesia alba statt des kohlensauren Kalkes bedienen könne, indem die Salze des Eisen- und Manganoxyduls von keinem dieser Scheidungsmittel zersetzt würden. Sie bemerken ferner, daſs die Salze des Kobalt- und Nickeloxydes von der Magnesia alba, aber nicht von dem kohlen-

*) Vgl. N. Jahrb. (1831). B. II. S. 184 ff.

sauren Kalke gefällt werden, und daſs man daher diesen mit Vortheil zur Scheidung des Eisenoxydes von dem Kobalt- und Nickeloxyd anwenden könne.

Diese Mittheilungen interessirten mich im hohen Grad, und ich nahm sogleich Gelegenheit, das angezeigte Verhalten der Magnesia alba zur Scheidung des Kobaltoxydes von dem Manganoxydule zu benützen. Ich erhitzte zu dem Ende eine Auflösung dieser zwei Oxyde in Schwefelsäure mit einem Ueberschuſse von Magnesia alba so lange, bis die Flüssigkeit farblos erschien, und trennte dann letztere von dem Niederschlage durch ein Filter. Das Filtrat erschien so farblos und klar, wie Wasser, wurde aber weder vom Schwefelammonium, noch vom Eisencyan-Kalium gefällt; gab dagegen mit liquidem Ammoniak einen *bleibend* weiſsen Niederschlag, welcher beim Schmelzen und Glühen mit Kalihydrat in einem Platinlöffel kein Chamaeleon bildete. Dieses Verhalten des Filtrats beweist, daſs es kein Manganoxydul aufgelöst enthält, sondern daſs dieses mit dem Kobaltoxyde von der Magnesia gefällt worden ist. Da beide Oxyde sich gegenseitig sehr stark anziehen, so war zu vermuthen, daſs die Fällung des Manganoxyduls durch das gefällte Kobaltoxyd bestimmt worden seyn könnte; doch belehrte mich sehr bald ein zweiter Versuch, in welchem eine Auflösung von reinem schwefelsaurem Manganoxydul etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang siedend mit Magnesia alba behandelt wurde, daſs auch das Manganoxydul allein aus seiner Auflösung in Schwefelsäure von der Magnesia gefällt wird. Ich konnte mir die Ursache dieser Abweichung von der Angabe jener Herren, die bei allen ihren Arbeiten die gröſste

Genauigkeit beobachten, und dabei in jedem Falle mit Umsicht und reiner Wahrheitsliebe zu Werke gehen, nicht erklären, und glaubte daher, dafs vielleicht die von mir gebrauchte Magnesia nicht ganz rein sey. Ich prüfte dieselbe auf kohlensauren Kalk, auf Natron, Lithion und Kali, fand sie aber fast chemisch rein, und blos mit einer nicht wägbaren Menge Kalk und Kieselsäure verunreinigt. Da solche Minima von diesen beiden Substanzen den von mir beobachteten Erfolg nicht veranlassen konnten, so kam ich endlich auf den Gedanken, dafs vielleicht die Magnesia *usta* es sey, welche die Herren *Geiger* und *Liebig* bei ihren Versuchen angewandt haben; ich prüfte daher dieselbe auf ihr Verhalten gegen die Auflösungen des schwefelsauren Kobaltoxyds und Manganoxyduls, fand aber, dafs auch sie jede dieser Metallauflösungen zersetzt, und zwar schneller, als dieses von der Magnesia alba geschieht. — Obgleich nun auch diese Versuche in ihrem Erfolge nicht mit denen der genannten berühmten Chemiker übereinstimmen, so kann ich mich doch nicht überzeugen, dafs diese sich so sehr geirrt haben können; ich vermuthe vielmehr, dafs nur ein besonderer Umstand an dieser Abweichung Schuld sey, und hoffe, dafs die Herren *Geiger* und *Liebig* mich belehren werden, wenn ich mich geirrt haben sollte.

XII. *Ueber das Verhalten des ächten Cajeputöls.*

Dr. *Teitge, Königl. Holländ. Militärarzt* in *der Ost-Indischen Armee*, an *J. W. Doebereiner.*

Ew. erhalten beiliegend, der Wissenschaft wegen, ein Stückchen Kupfer aus Japan, welches goldhaltig seyn soll, und etwas echtes Cajeputöl, so wie es an das Militärmagazin der Heilmittel zu Weltwae-

den bei Batavia geliefert und in den Hospitälern auf Java verbraucht wird. Ew. könnten den Streit, dafs das Oel weifs (farblos) aussehen und kupferhaltig seyn soll, wie letzteres kürzlich Dr. *Hahnemann* behauptete, hiermit vielleicht enden. So viel als ich während 8 Jahren in Ost-Indien beobachtet habe, wird dasselbe *nicht* in kupfernen Gefäfsen, sondern stets in Glasflaschen nach Java und Holland gesendet u. s. w.

Doebereiner's Antwort.

Ich habe das im vorstehenden Schreiben erwähnte Oel empfangen und untersucht. Es ist durchsichtig, von grasgrüner Farbe und besitzt den bekannten, oft beschriebenen Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist bei + 18° C. und 336,5''' $B = 0,9492$. Es siedet anfangs nahe bei der Temperatur des kochenden Wassers, später aber, wenn ein Theil Oel abgedampft ist, erst bei einer höhern Temperatur. Sein Dampf verdichtet sich rasch zu einer völlig farblosen, ganz durchsichtigen Flüssigkeit, welche am Lichte nicht gefärbt wird. Der Rückstand von der (trockenen) Destillation des Oels stellt eine bräunlich olivengrüne, balsamartige, d. h. dickflüssige, Materie dar, welche sich nicht im Wasser, auch nicht im Aetzammoniak, wohl aber im Alkohol auflöst. Wird das Oel in einem Platinlöffel an der Luft erhitzt und ihm eine Flamme genähert, so entzündet es sich vor beginnendem Sieden und verbrennt mit intensiver gelblich-weifser, stark rufsender Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen. Die Producte seines Verbrennens habe ich quantitativ nicht bestimmt. Es enthält ein wenig oder vielleicht gar keinen Sauerstoff, denn es wirkt auf Kalium nicht stärker, als das Terpentinöl. Dieses Metall veranlafst zwar anfangs eine schwache Gasentwickelung, aber diese hört bald ganz auf, und das Kalium erhält sich dann in dem Oele silberweifs und ruhig.

Schüttelt man das rohe, grüne Cajeputöl mit

einer Auflösung von Aetzammoniak, so erhält man ein fast milchweiſses Liniment, welches durch gelindes Erwärmen wieder zersetzt wird, wo dann das ausgeschiedene Oel nicht mehr grün, sondern gelb gefärbt, die Ammoniakflüssigkeit aber völlig farblos erscheint. Schwefelwasserstoffgas färbt das Oel augenblicklich gelbbraun, ohne letzteres zu trüben oder darin einen Niederschlag zu veranlassen. Kalium, Eisen und Zinn scheiden aus dem Oele kein Kupfer ab; bringt man aber das Oel in einer V förmigen Glasröhre mit etwas Wasser in Berührung, und senkt man in dieses die Pol-Platindrähte einer kleinen *Volta*-ischen Säule: so belegt sich der positive Poldraht sehr bald mit Kupferoxyd, welches anfangs einen goldgelben, später aber einen braunen Ueberzug des Drahtes bildet, während am negativen Pole nichts anders als Wasserstoffgas auftritt. Setzt man das Oel, statt mit Wasser, mit Aetzammoniakflüssigkeit in Berührung: so erfolgt an beiden Poldrähten sogleich eine lebhafte Gasentwickelung, und am negativen Poldrahte scheidet sich bald darauf metallisches Kupfer in faserigen Flocken ab, wobei das in beiden Schenkeln der Röhre enthaltene Oel nach und nach seine grüne Farbe verliert und gelb wird, und am positiven Poldrahte keine andere Erscheinung als Gasentwicklung Statt findet.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, daſs auch das in Glasflaschen versandte Cajeputöl Kupfer enthält; ich wage jedoch nicht zu entscheiden, ob dieses in dem Oel als Metall oder als Oxyd enthalten sey, weil sein durch elektrische Thätigkeit bedingtes Auftreten als Oxyd in dem einen und als Metall in dem andern Falle sich verschieden erklären oder deuten läſst.

Da ich das vom Hrn. Dr. *Teitge* mitgetheilte Cajeputöl für echt halten darf, so bemerke ich noch, daſs dasselbe die Eigenthümlichkeit hat, Chlorwasser-

stoffgas in groſser Menge zu absorbiren, wobei dasselbe, es mag roh oder umdestilirt seyn, zuerst blau, dann violett und hierauf prächtig amethystroth gefärbt wird. Die amethystrothe Flüssigkeit wird an feuchter Luft violblau, und beim Vermischen mit Weingeist (welcher aus ihr ein schweres gelbes Oel scheidet) nach und nach schmutzig gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cajeputöl erst orange- und dann carminroth, unter Entwickelung von schwefeliger Säure; und Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe, terpentinartige Masse von eigenthümlichem Geschmack.

---

2. *Ueber die Entzündung des Phosphors im luftverdünnten Raume*,

von

A. D. Bache, M. D.,*)
Professor der Physik und Chemie auf der Universität von Pennsylvanien.

Van Bemmelen fand, daſs ein Stück Phosphor mit Harz oder Schwefel bestreut, dann auf Baumwolle unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht, sich beim Evacuiren des Recipienten entzünde; endlich daſs derselbe Erfolg auch Statt finde, wenn das Phosphorstück in Baumwolle eingehüllt unter dem Recipienten gebracht, und letzterer dann evacuirt werde.

Die Entzündung findet auch Statt, wenn der Phosphor allein unter den Recipienten gebracht, und die Luft darin verdünnt wird. Diese Versuche habe ich mehrere Male wiederholt. Die Entzündung, welche bei Anwendung von Harz eintritt, ist von der bei Anwendung von Schwefel merklich verschieden.

Auſser den eben erwähnten, die Entzündung des Phosphors im luftverdünnten Raume der Luftpumpe begünstigenden Substanzen, habe ich noch an folgen-

*) Aus *Brewster's Edinb. Journ. of science* April 1831. S. 370 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos*.

den dieselbe Wirkung beobachtet, wenn sie fein zertheilt auf den Phosphor gestreuet wurden:

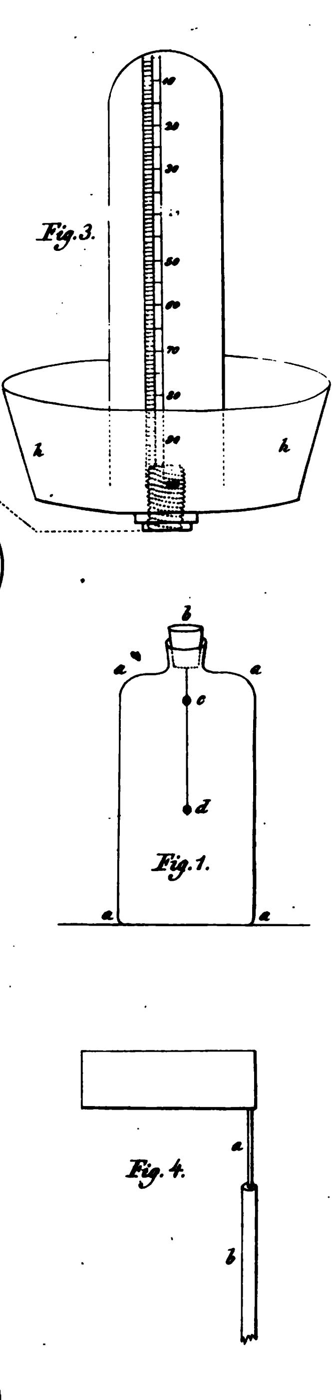
Kohle	Kalihydrat	Kohlensaurer Kalk
Platinschwamm	Kalk	Salpetersaures Kali
Antimon	Magnesia	Flufsspath
Arsenik	Barythydrat	Platinsalmiak
Schwefelquecksilber im Maximo	Kieselerde	Borsäure
Schwefelantimon	Chlornatrium	
Quecksilberoxyd	Salmiak	
Bleihyperoxyd	Chlorkalk (chloride of lime)	
Manganhyperoxyd		

Die Temperatur war ungefähr 60° F. (15,5°C.) oder darüber.

Als ich, Behufs einer weitern Ausdehnung der Versuche, zur Anstellung derselben in Luft von gewöhnlicher Dichte bei verschiedenen Temperaturen schritt, fand ich, dafs *Kohle*, in der Form von Thierkohle, oder von Lampenschwarz angewandt, bei ungefähr 60° F. die Entzündung eines Phosphorstückes, welches damit bestreuet war, herbeiführt. Diefs geschah sowohl in freier Luft, als in einem verschlossenen Recipienten von mittlerer Gröfse. Ein Schmelzen des Phosphors wird bei ungefähr derselben Temperatur durch Platinschwamm, Antimon, Kali, Kalk, Kieselerde, Kreide u. m. a. bewirkt, wenn diese Körper im fein zertheilten Zustand angewandt wurden. Diese Wirkungen werden, wie sich erwarten läfst, durch Erhöhung der Temperatur über 60° F. befördert.

Nach meinen noch nicht vollendeten Experimenten zu schliefsen, glaube ich, dafs diese Resultate bei eudiometrischen Versuchen mit Phosphor eine nützliche Anwendung finden werden.*)

*) Vorstehende Notiz, welche ursprünglich aus dem *American Journ.* Nr. 38. S. 372 entlehnt ist, hat eine Reclamation der darin *van Bemmelen* zugeschriebenen Entdeckung für Hrn. *van Marum* von Seiten des Prof. *Moll* in Utrecht zur Folge gehabt, aus welcher hervorgeht, dafs *van Marum* bereits 1794 jene Beobachtung gemacht und 1797 in *Kasteleyn chemische Oefeningen* Vol. III. S. 249 publicirt hat, woraus sie dann in die *Ann. de Ch.* T. XXI. S. 158 und in *Gren's N. Journ. der Phys.* T. III. S. 96 übergegangen sind.


Fig. 3.
h
h
b
a
a
c
d
Fig. 1.
a
a
a
Fig. 4.
b

